LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe. — IIe PARTIE

CINQUANTE-DEUXIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

Du Docteur QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

ARTH (Nancy).
BACH (Genève).
BIGOT (Paris).
BUISINE (Lille).
BUNGENER (Bar-le-Duc).
CAMPREDON (St-Nazaire)
CAZENEUVE (Lyon).
CHARON (Paris).
COMBES (Ch.) (Paris).
COPPET (de) (Bône).
DAUM (Nancy).
DUVILIER (Marseille).
EFFRONT (Bruxelles).
EHRMANN (Paris).
ELIASBERG (Minsk).
GALL (Villers).
GASSMANN (Dr) (Paris).
GEORGE (H.) (Paris).
GERBER (Clermt-Ferrand).
GIRARD (Ch.) (Paris).
GLOESS (P.) (Mulhouse).
GOURWITSCH (L.) Thann
GRANDMOUGIN (Mulhouse)
GRANGER (Paris).
GUNTZ (Nancy).
HELD (Nancy).
HUBERT (Dr) (Béziers).
KIENLEN (Aix).
KLOBB (Nancy).
KONINCK (L. de) (Liège).
KORDA (Paris).
MARMIER (Dr) (Aixe).
MATIGNON (Paris).
MICHEL (Mulhouse).
MULLER (P-Th.) (Nancy).
NAUDIN (Paris).
NIVIÈRE (Béziers).
NŒLTING (Mulhouse).
NUTH (Dr) (Paris).
PABST (Paris).
PAGE (Ed.), Lannoix-Roubaix
PETIT (Nancy).
PRUD'HOMME (Paris).
RAVEAU (Paris).
RENARD (Rouen).
REVERDIN (Genève).
SIMON (L.) (Paris).
SUAIS (Paris.)
THABUIS (Paris).
TOMMASI (Paris).
TOURNAYRE (Dombasle).
TRAUTMANN (Mulhouse)
VIGNON (Léo) (Lyon).
WAHL (Manchester).
WILD (Mulhouse).
WILLENZ (M.) (Anvers).

TOME CINQUANTE-DEUXIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1898

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe. — IIe PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe — IIe PARTIE

Livraison 679 JUILLET **Année 1898**

SUR LES ESSAIS DE TRANSFORMATION DE L'ÉNERGIE CHIMIQUE EN ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

Par le Prof. **F. Foerster** (1)

Le nombre des éléments galvaniques proposés et employés pour des buts différents est considérable. Plusieurs d'entre eux, comme par exemple l'élément de Daniell modifié par Meidinger, ont trouvé un emploi assez important dans l'application des courants faibles. Leur utilisation pour la production de grandes quantités d'énergie électrique serait cependant trop coûteuse, puisqu'elle exigerait la consommation de quantités correspondantes de matières plus ou moins chères, comme le zinc. D'autre part, tous les efforts faits pour élever la force électromotrice des éléments galvaniques ont eu très peu de succès, et nous savons aujourd'hui, grâce à la théorie remarquable de Nernst, que la nature même de ces appareils ne permettrait pas d'élever leur force électromotrice au-dessus de 2 ou 3 volts. Il faut donc chercher une matière aussi peu coûteuse que possible, si l'on veut produire industriellement le courant électrique à l'aide d'éléments galvaniques, et l'on a songé tout d'abord au charbon, dont l'énergie potentielle sert déjà de source à la majeure partie de l'énergie consommée dans l'industrie.

Le problème de l'oxydation du charbon ou de ses combinaisons industrielles dans des éléments galvaniques à froid, pour obtenir son énergie potentielle sous forme de courant électrique, occupe les électriciens depuis une vingtaine d'années, et se retrouve dans une foule de brevets. Les plus intéressantes des premières recherches sur ce sujet ont été publiées dernièrement dans une revue de la *Zeitschrift für Electrochemie* (2). L'importance considérable de ce problème a été relevée en 1894 par Ostwald dans un discours prononcé à l'Assemblée générale de la société allemande d'électrochimie (3), et depuis il est resté à l'ordre du jour.

Si l'on oppose le nombre de procédés électrochimiques introduits dans l'industrie au nombre de ceux qui ont été proposés et qui pourraient avoir une certaine valeur, on voit que les premiers ne forment qu'une minorité assez insignifiante, et ceci est dû avant tout au prix élevé de l'énergie électrique. Là où l'on dispose de force motrice hydraulique, comme dans les Alpes, en Norvège, en Suède, au Niagara, et dernièrement aussi sur l'Ebre dont le courant est assez rapide, l'industrie électrochimique commence à se développer, puisqu'elle trouve ici l'énergie relativement à bon marché. Mais si l'on est obligé de tirer l'énergie électrique de la houille, en brûlant celle-ci pour produire de la vapeur, et en transformant d'abord l'énergie de la vapeur en énergie mécanique, l'utilisation finale de l'énergie du carbone est, comme on le voit, très incomplète. Déjà la transformation de la chaleur de combustion de la houille en travail mécanique à l'aide de chaudières et de machines donne lieu à une perte de 85-86 °/$_0$ d'énergie totale, et ce n'est souvent qu'une partie relativement petite de l'énergie mécanique qu'on retrouve dans le courant qui traverse l'appareil électrolytique.

Il est donc clair que ce détour revient trop cher pour un grand nombre de procédés chimiques qui emploient cependant le charbon directement. Mais il en serait tout autrement, si l'on parvenait à transformer l'énergie latente de la houille directement en énergie électrique par la combustion à froid dans des éléments galvaniques ; dans ce cas on pourrait même se contenter d'utiliser seulement un tiers ou la moitié de l'énergie.

(1) *Chemische Industrie*. XX, p. 518.
(2) *Zeitschr. f. Elect.*, IV, pp. 129 et 165.
(3) *Zeitschr. f. Elect.*, I, pp. 81 et 122.

Puisque le charbon à l'état de coke ou de charbon de cornue conduit bien l'électricité, il paraît au premier abord rationnel de l'employer sous une de ces deux formes comme électrode soluble d'un élément galvanique.

Un élément très simple de ce genre a été décrit par Cochu (1). Il est basé sur ce fait bien connu que le charbon peut être maintenu en solution par l'acide sulfurique concentré, surtout à chaud. Cochu plonge le coke ou le charbon de cornue dans l'acide sulfurique, en lui opposant une plaque de peroxyde de plomb comme source d'oxygène. Cet élément, fermé par une résistance de 100 ohms, possède une force électromotrice de 1,03 volt, et le courant ne disparaît qu'après la réduction complète du peroxyde de plomb.

On n'a rien appris depuis sur cet élément. Pour lui donner une valeur pratique, il faudrait remplacer le peroxyde de plomb par une électrode inattaquable, à côté de laquelle un courant d'air jouerait le rôle oxydant du peroxyde.

Jacques (2) a cherché à construire un élément à charbon d'après un autre principe. Il plonge le charbon dans la soude caustique fondue que contient un creuset en fer chauffé par l'extérieur. L'air est insufflé dans la masse fondue au-dessous du charbon. Il s'établit, en effet, un courant électrique dans le sens du charbon au fer à l'intérieur de l'élément. En employant de grandes résistances extérieures on peut obtenir une force électromotrice de 1 volt.

Néanmoins on voit facilement que l'appareil de Jacques ne se rattache point au problème qui nous occupe. Dans ce cas, il faudrait faire arriver l'oxygène vers le fer et non pas vers le charbon, puisque le principe général de construction des éléments galvaniques exige que les matières dont la réaction doit servir de source d'énergie électrique ne viennent pas se mélanger, et restent séparées l'une de l'autre ; c'est là une condition nécessaire de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Ainsi, la précipitation du cuivre de ses sels par le zinc ne peut produire de courant électrique que lorsque le zinc se trouve hors de la solution du sulfate ou d'un autre sel cuivrique. Tel est le cas dans l'élément Daniell.

Il en est de même de plusieurs autres procédés, par exemple, de ceux où l'oxydation du charbon est effectuée à l'aide d'un nitrate fondu. Il serait superflu de les mentionner tous ici. Et de même, je n'aurais pas décrit l'invention de Jacques, si celle-ci, grâce peut-être à la réclame faite autour elle, n'avait provoqué plusieurs recherches très intéressantes qui ont aidé à éclairer la nature des éléments galvaniques à électrolytes fondus.

Andrews (3) et Reed (4) pensaient d'abord que la pile de Jacques constituait une espèce d'élément thermoélectrique, puisque le fer y est chauffé par l'extérieur tandis que le charbon est refroidi par l'air. Cette opinion semblait confirmée par l'expérience, qui montrait que la force électromotrice de l'élément Jacques était variable suivant la différence de température des deux électrodes, et que les mêmes phénomènes pouvaient être reproduits quand on remplaçait le charbon par certains métaux. Cependant, tous ces phénomènes ne se produisaient qu'avec une certaine irrégularité, ce qui conduisit Andrews à supposer que les phénomènes thermoélectriques étaient accompagnés ici de réactions électrochimiques. Dernièrement, Liebenow et Strasser ont réussi à éclaircir ces réactions fort remarquables, et à démontrer que ce sont elles qui constituent la source principale de la force électromotrice dans l'élément Jacques (5).

Si l'on plonge des baguettes en fer, nickel ou argent dans la potasse fondue, en les mettant en communication avec une électrode normale, on voit qu'elles accusent au début un potentiel négatif, et que le métal se dissout dans la potasse en dégageant de l'hydrogène. Mais, après quelque temps, une réaction suivie d'absorption de chaleur s'établit subitement, et le potentiel du métal par rapport à l'électrolyte devient d'un volt moins négatif qu'auparavant : l'oxygène de l'air a oxydé la masse fondue, et le métal est maintenant passif. Le charbon se dissout aussi dans la potasse fondue en dégageant de l'hydrogène, mais il ne devient pas passif et garde son potentiel qui est à peu près le même que celui du fer au commencement de la réaction. Donc, si l'on plonge simultanément le fer et le charbon dans la potasse fondue, à travers laquelle l'oxygène de l'air a libre accès, on obtient une force électromotrice de 1 volt, aussitôt que le fer est devenu passif. L'air qui arrive rend d'abord le fer passif et dépolarise ensuite le charbon, en chassant de celui-ci l'hydrogène dégagé.

L'élément de Jacques travaille donc en consommant la potasse caustique et, par conséquent, ne correspond nullement au problème que nous avons posé plus haut. Sa force électromotrice monte un peu avec la température, ce qui explique en partie les résultats trouvés par Andrews et Reed.

Si on examine de plus près les procédés qui emploient le charbon comme électrode soluble, on voit facilement qu'ils n'ont aucune chance de réaliser la solution complète de notre problème.

---

(1) *Zeitschr. f. Elect.*, II, p. 541.
(2) Brevet américain, n° 555511, *Zeitschr. f. Elect.*, II, pp. 604 et 4130.
(3) *Zeitsch. f. Elect.*, III, p. 117.
(4) *Ibid.*, III, p. 121.
(5) *Ibid.*, III, p. 353.

D'un côté, les cendres du charbon finiraient vite par gêner considérablement le travail de ces éléments. D'autre part, le charbon devrait être rendu bon conducteur de l'électricité, ce qui est difficile à obtenir avec certaines sortes de charbon, et ce qui est toujours très coûteux.

Ces difficultés ont fait naître l'idée de remplacer le charbon à l'état naturel par certains produits gazeux qu'on en obtient, principalement par l'oxyde de carbone, peut-être aussi par des hydrocarbures que l'on ferait arriver vers des électrodes insolubles pour les y brûler en acide carbonique. Au premier abord, on serait porté à croire que le choix de cette méthode n'est pas très heureux, puisque la combustion ordinaire du carbone en oxyde de carbone est déjà accompagnée d'une perte considérable d'énergie potentielle à l'état de chaleur.

On sait que la formation d'une molécule-gramme d'oxyde de carbone par la combustion du carbone dégage 29 000 calories, tandis que l'oxydation finale de l'oxyde de carbone en acide carbonique est accompagnée d'un dégagement de 68 000 calories. Mais la première partie de l'énergie n'est nullement perdue pour la production du courant électrique. On sait que cette énergie représente justement la chaleur nécessaire pour effectuer la décomposition de l'eau par le carbone : $H^2O + C = CO + H^2$, et qu'elle est par conséquent retrouvée dans l'énergie potentielle de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. C'est là précisément la base de la production industrielle du gaz à l'eau. En dernier lieu, il sera nécessaire d'amener ce gaz dans l'élément à charbon. Nous verrons tout à l'heure que la présence de l'hydrogène ne peut être qu'avantageuse.

En ce qui concerne la construction d'un pareil élément, il s'agit donc de lui donner la forme d'un élément à gaz. Cette espèce si intéressante d'éléments galvaniques a été découverte par Grove, qui montra que deux lames de platine, chargées électrolytiquement l'une d'hydrogène, l'autre d'oxygène, plongées dans l'acide sulfurique étendu, donnent naissance à un courant électrique qui passe à travers l'acide, de l'hydrogène vers l'oxygène. Le phénomène se produit encore mieux si les deux lames ont été préalablement platinées par dépôt électrolytique.

Pour ce qui suit, nous allons supposer à l'élément du type Grove la forme suivante. Deux tubes de verre verticaux, ouverts par en bas et fermés par en haut, plongent dans l'acide sulfurique étendu. Deux lames en platine platiné y sont introduites, et les tubes sont chargés l'un d'hydrogène, l'autre d'oxygène. Si maintenant on relie les lames l'une à l'autre à l'aide de fils métalliques, on observe dans ces fils un courant de 1,07 volt. En même temps, le volume des deux gaz diminue, le volume de l'hydrogène deux fois plus vite que celui de l'oxygène, et le courant électrique cesse quand les gaz ont disparu complètement.

On explique la marche de ce phénomène intéressant comme il suit : L'oxygène, en se dissolvant dans l'eau, tend à former des ions négatifs O (d'après Nernst (¹) l'eau contiendrait, à côté des ions OH, des ions O, et ce sont ces derniers qui jouent ici probablement le rôle principal.) Peut-être un très petit nombre des atomes d'oxygène qui se trouvent dans le platine se transforment en ions ; mais cette transformation ne peut avoir lieu sans qu'une quantité égale d'électricité positive se répande sur le platine ; et, entre cette électricité et les charges négatives des ions d'oxygène, il y aura attraction.

Cette attraction disparaît cependant, si l'électricité positive du platine peut être dirigée ailleurs. C'est ce qui a lieu dans notre expérience. L'électricité positive du platine se répand, par l'intermédiaire du fil métallique, sur la seconde lame de platine qui est en contact avec l'hydrogène. Celui-ci, en se chargeant d'électricité positive, donne des ions H, et c'est ainsi que les deux gaz se trouvent transformés en ions de l'eau et restent dans l'électrolyte, c'est-à-dire dans l'acide sulfurique. On se trouve donc en présence d'une combustion, à froid, de l'hydrogène en eau.

Dans un élément à charbon, l'hydrogène doit être accompagné ou remplacé par l'oxyde de carbone, ou peut-être aussi par des hydrocarbures. L'acide sulfurique doit céder la place à un autre électrolyte qui permette à ces combinaisons du carbone de se transformer en ions positifs et de se combiner avec les ions de l'oxygène pour donner de l'eau ou de l'acide carbonique.

La solution de ce problème, au point de vue des applications industrielles, rencontre deux difficultés. D'un côté, les gaz ne peuvent réagir que là où ils sont en contact avec les électrodes et l'électrolyte. D'autre part, il faut utiliser en peu de temps de très grands volumes de gaz pour obtenir des quantités d'électricité qui sont peu considérables. Ces deux questions s'étaient déjà posées aux premiers chimistes qui s'occupaient du problème, alors qu'on songeait plutôt à l'application industrielle des éléments de Grove qu'à la construction d'éléments à charbon. Westphal (²), en 1882, a reconnu ces difficultés, et fourni dans son brevet une série de moyens qui permettent, avant tout, d'effectuer un contact intime et continu des gaz avec les électrodes et l'électrolyte. Il fait, par exemple, passer les gaz à travers des électrodes poreuses en charbon ; ou bien il les introduit sous l'électrolyte, par des tubes légèrement inclinés et ouverts à la partie inférieure, etc. (³). Il suffit de mentionner ces propositions, puisqu'on ignore le succès qu'elles ont eu. Elles fourniront certainement des renseignements utiles aux futurs inventeurs. De même,

(1) *Ber, d. d. chem. Ges.*, XXX, p. 1555.
(2) Brevet allemand, nº 22393.
(3) Brevet allemand, nº 48966.

le manque d'application pratique nous force à laisser de côté l'élément de Scharf (1) qui emploie comme électrolyte l'acide sulfurique étendu, comme électrodes le charbon, et qui cherche à obtenir un courant électrique par la combustion à froid de l'hydrogène ou des hydrocarbures.

Nous allons cependant examiner de plus près l'élément de Mond et Langer (2). Le premier problème qui se soit présenté à ces chimistes fut d'accélérer la réaction des gaz, et, pour arriver à ce but, ils se servirent d'un moyen bien connu dans les laboratoires : le noir de platine. On sait que l'action accélératrice de cette matière est basée sur la faculté qu'elle possède de condenser les gaz à sa surface. Mais, d'autre part, Mond et Langer trouvèrent que l'action du noir de platine est atténuée par le contact avec les liquides, ce qui les força à suivre, dans la construction de leur élément, les principes de construction des piles sèches, où l'électrolyte se trouve absorbé dans des matières poreuses.

Comme matières poreuses on peut se servir de plâtre, d'amiante, de carton, etc., qui sont imbibés de l'électrolyte et enveloppés de feuilles perforées de platine ou d'or, couvertes d'une couche de noir de platine. On prend soin de rendre la surface de contact entre le noir et les gaz aussi grande que possible. Ces plaques sont ensuite combinées de façon que leurs surfaces couvertes de noir de platine forment les grands côtés des cellules dont les deux autres côtés sont formés par une matière isolante. Pour mettre l'appareil en marche, on n'a qu'à faire arriver alternativement de l'air dans une moitié des cellules et de l'hydrogène ou des hydrocarbures dans l'autre moitié.

En employant l'hydrogène, Mond et Langer réussirent à transformer 50 $^0/_0$ de chaleur de combustion en énergie électrique. L'élément, avec une surface active de 700 centimètres carrés (0,35 gr. de platine et 1 gramme de noir de platine), leur a donné un courant de 2 à 2,5 amp. et de 0,73 volt. Le défaut principal de cet appareil est l'incertitude de son rendement ; l'absorption des gaz par le noir de platine est très variable, et ne peut être contrôlée ; d'autre part, la répartition de l'électrolyte dans les corps poreux est aussi sujette aux variations. Enfin, la construction de l'appareil est assez coûteuse.

Si, dans l'élément de Mond et Langer, l'hydrogène est remplacé par des hydrocarbures, sa force électromotrice devient, au commencement, plus grande ; mais elle tombe après quelques jours pour rester ensuite très faible. Comme le fait remarquer Quincke (3), on peut attribuer ce phénomène à la transformation des hydrocarbures en acides carbonés compliqués.

L'idée d'accélérer l'action des gaz par l'emploi de matières catalytiques a une énorme importance pour la construction d'éléments à gaz, surtout lorsque les hydrocarbures, l'oxyde de carbone, etc., tels qu'on les obtient industriellement, de même que l'oxygène de l'air, sont dilués de grandes quantités d'azote. Zettel (4) a fait dernièrement, dans le laboratoire d'Ostwald, des recherches dans cette direction, afin de trouver des matières catalytiques accélérant l'oxydation. Ses travaux n'ont pas eu de succès ; il a pu observer cependant un phénomène intéressant : son élément, qui consistait en une feuille de platine couverte de noir de platine, plongée en partie dans l'acide sulfurique étendu et reliée à une plaque de cuivre, montrait un décroissement brusque de la force électromotrice, dès que l'intensité du courant surpassait une certaine limite. On peut expliquer ce phénomène en tenant compte de ce que le pouvoir absorbant du platine pour les gaz est limité, et que l'oxygène n'agit ici qu'à l'état condensé ; l'effet de l'élément doit donc diminuer, quand l'oxygène est consommé plus vite qu'il ne peut être absorbé par le platine.

Cette expérience montre d'ailleurs que le platine platiné, outre son prix élevé, a le grand inconvénient de n'agir qu'assez lentement.

En 1894, Borchers (5), en s'appuyant sur une idée d'Ostwald, proposa une méthode tout à fait nouvelle de construction d'un élément à charbon. Il chercha tout d'abord un électrolyte qui pourrait tenir en solution l'oxyde de carbone et les hydrocarbures. Sous ce rapport, le chlorure de protoxyde de cuivre, en solution ammoniacale ou acide, présente, comme on le sait par l'analyse des gaz, de grands avantages.

Une cellule en verre, divisée en trois compartiments par des cloisons incomplètes et laissant une communication libre entre les compartiments, était remplie d'une solution de chlorure cuivreux. Dans les deux compartiments extérieurs, Borchers faisait arriver par des tubes en cuivre l'oxyde de carbone ou le gaz d'éclairage. Le compartiment moyen contenait une cloche en charbon par laquelle on introduisait l'air. Borchers put obtenir avec cet élément un courant de 0,4 volt, en le fermant sur une résistance de 50 ohms. Cependant, on observa bientôt que cet élément produisait l'énergie électrique sans former d'acide carbonique ; d'où l'on conclut que l'énergie électrique provenait ici, non pas de la combustion des gaz, mais d'autres réactions, parmi lesquelles la plus importante était la dissolution du cuivre du tube conducteur dans le chlorure.

(1) *Proc. of the Roy. Soc.*, 1889 ; *Zt. f. Elect.*, IV, p. 131.
(2) *Zeit. f. Elekt.* IV, p. 139.
(3) *Ztschr. f. Elect.* IV, p. 52.
(4) *Ztschr. f. Elect.* II, p. 543.
(5) *Compte-rendu* de la première assemblée annuelle de la Société électrochimique allemande, p. 24.

Plus tard [1], Borchers put démontrer que l'oxydation de l'oxyde de carbone a quand même lieu dans son élément, mais qu'elle s'arrête à la formation de l'acide oxalique. La construction primitive de l'élément de Borchers présentait une série de défauts qui devenaient surtout sensibles après un usage prolongé.

Nous ne pouvons pas entrer dans les détails des recherches que Borchers a entreprises dans le but d'éliminer ces défauts, si utiles que puissent être ses expériences pour des recherches futures. La plus grande difficulté consistait à réaliser un contact aussi intime que possible des gaz avec l'électrolyte et les électrodes, sans que les solutions chargées des deux gaz vinssent se mélanger entre elles. Les meilleurs résultats ont été obtenus en supprimant l'accès continu de l'air et en employant une matière oxydante qui était régénérée périodiquement par l'oxygène atmosphérique. Comme matière oxydante, Borchers prit la boue Weldon (manganite de chaux en mélange avec une solution de chlorure de calcium). Cette boue est placée dans une caisse en fer ou en plomb qui sert en même temps d'électrode. Une cellule aplatie en terre réfractaire, à l'abri de l'air atmosphérique, plonge dans la boue. Cette cellule contient une plaque horizontale en charbon qui sert d'électrode, et une solution acide de chlorure de cuivre dans laquelle on fait arriver un courant d'oxyde de carbone. La pile dure jusqu'à ce que tout le bioxyde de manganèse soit réduit en oxyde ; on n'a alors qu'à régénérer celui-ci par l'insufflation d'air.

Si l'on prend soin de maintenir la réaction acide du chlorure de cuivre et la réaction alcaline du manganite, le fonctionnement de l'élément est très régulier, et sa force électromotrice est de 0,6 volt avec une résistance extérieure de 50 ohms.

Borchers lui-même est loin de vouloir attribuer à son élément, tel qu'il l'a décrit, une valeur industrielle. La question de savoir jusqu'à quel point l'oxydation de l'oxyde de carbone peut être poussée dans cet élément n'est pas encore tranchée. Mais il est peut-être permis d'envisager le procédé de Borchers comme une méthode de préparation de l'acide oxalique en partant de l'oxyde de carbone, méthode qui fournit en même temps de l'énergie électrique et qui, par conséquent, amènera peut-être un jour la solution du problème. Les recherches de Borchers sont poursuivies dans le laboratoire du professeur Nernst, à Gœttingue, et dans celui des « Elberfelder Farbenfabriken ».

Une comparaison des expériences de Borchers avec celles de Reed [2] nous montrera quelles voies différentes ont été suivies pour chercher à construire un élément galvanique industriel. Reed base ses recherches sur le fait suivant. L'acide sulfureux réagit sur l'hydrogène sulfuré en donnant lieu à la formation d'eau et de soufre. Cette réaction est suivie d'un dégagement d'énergie électrique, si on l'effectue dans un appareil convenable, construit d'après les principes des éléments à gaz.

Quant aux deux gaz, on les obtient par le procédé suivant : on fait brûler dans une cornue du soufre, pour produire de l'acide sulfureux qu'on fait passer dans l'élément. La chaleur dégagée par cette combustion suffit à vaporiser le soufre et à porter au rouge les charbons qui sont contenus dans la cornue. Les vapeurs de soufre donnent du sulfure de carbone qui est mélangé à chaud avec de la vapeur d'eau, ce qui donne lieu à la décomposition suivante :

$$CS^2 + 2H^2O = 2H^2S + CO^2.$$

L'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique passent dans l'autre compartiment de l'élément, où le courant électrique est produit par la réaction :

$$2H^2S + SO^2 = 3S + 2H^2O.$$

On voit donc que les trois atomes de soufre qui étaient nécessaires pour produire une molécule d'hydrogène sulfuré et une molécule d'acide sulfureux sont régénérés, et que le résultat final de toutes ces opérations est la transformation du carbone en acide carbonique par l'intermédiaire du sulfure de carbone. Comme la transformation du carbone en acide carbonique dégage 97 000 calories, et que la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux dégage 25 000 calories, on voit que 61 % de la chaleur de combustion sont disponibles pour être transformés en énergie électrique.

D'après ces données, Reed évalue la force électromotrice de son élément à 0,63 volt. Son appareil ne lui a cependant fourni que 0,36 volt. Ce désaccord peut être expliqué, en partie, par le fait que les calculs d'énergie électrique basés sur les données thermochimiques ne sont jamais très exacts.

D'après Reed, l'importance de son procédé réside moins dans sa valeur pratique que dans son principe. Il croit que le vrai moyen de tirer l'énergie électrique du charbon sera d'employer une matière intermédiaire qui, comme le soufre élémentaire, servirait à rendre l'oxydation du char-

(1) *Zt. f. Electr.* VI, p. 42.
(2) *Zt. f. Electr.* III, p. 87.

bon indirecte. En présence des résultats obtenus par Reed, cette assertion paraîtra peut-être un peu prétentieuse.

On voit que le problème de l'élément à charbon est encore loin d'être résolu. Mais il est possible que la solution du problème plus général de transformation industrielle de l'énergie chimique en électricité soit élucidée à l'aide d'autres réactions chimiques que la combustion du charbon. On a déjà fait plusieurs recherches intéressantes dans cette direction.

On sait qu'un élément à électrodes de charbon, dont l'une est placée dans la solution de chlorure de protoxyde de cuivre, l'autre dans le chlorure d'oxyde cuivrique, fournit un courant électrique si l'on fait arriver du chlore dans le chlorure cuivrique. Le courant dure aussi longtemps, qu'il existe encore du chlorure de protoxyde non oxydé. Si on le reproduisait continuellement au moyen d'un gaz réducteur, on obtiendrait un élément galvanique à effet continu. Andrews a trouvé (1) que l'acide sulfureux (mais non l'oxyde de carbone) peut être employé dans ce but. L'acide sulfureux est transformé en acide sulfurique, et il est évident que c'est l'oxydation de l'acide sulfureux qui fournit l'énergie électrique de l'élément.

Sans doute, il est impossible d'isoler industriellement l'acide sulfurique qui se forme dans ce procédé ; mais on peut se passer des sels de cuivre, si l'on prend comme électrodes deux tubes de charbon qui plongent dans l'acide sulfurique étendu, et si l'on amène par ces tubes le chlore et l'acide sulfureux sous une pression élevée. La réaction suivante sert ici à la production de l'énergie électrique :

$$SO^2 + 2H^2O + Cl^2 = H^2SO^4 + 2HCl$$

et l'on obtient un courant de 0,5 volt, en fermant le circuit sur une résistance d'un ohm. Il reste encore à trouver un moyen de remplacer le chlore par l'oxygène de l'air pour pouvoir produire simultanément l'acide sulfurique pur et l'énergie électrique.

Autant qu'on en peut juger aujourd'hui, la formation de l'acide chlorhydrique en partant de ses éléments serait encore la réaction la plus facile à utiliser pour la production du courant électrique par voie chimique. Plus la fabrication électrolytique des alcalis fait de progrès, plus importante devient la question d'utilisation du chlore mis en liberté dans les procédés électriques. Tandis que, dans l'ancien procédé de Le Blanc, le chlore constituait un produit secondaire précieux que l'on pouvait fabriquer en grandes quantités, il devient dans les procédés électrolytiques un déchet encombrant, si on ne lui trouve pas d'applications nouvelles.

Dans ces derniers temps, on produisait ordinairement une tonne de chlorure de chaux pour deux ou trois tonnes de soude caustique (2), tandis que le chlore dégagé pendant la fabrication électrolytique de la même quantité de soude donne à peu près cinq tonnes de chlorure. Il est évident qu'un accroissement correspondant de la consommation de chlorure de chaux pour le blanchiment, la désinfection, etc., est fort peu probable. D'autre part, l'électrolyse des chlorures alcalins fournit à la cathode des quantités équivalentes d'hydrogène, dont l'utilisation constitue encore un problème intéressant. L'idée se présente donc naturellement de combiner le chlore et l'hydrogène pour obtenir l'acide chlorhydrique, dont le procédé Le Blanc est encore aujourd'hui la source principale.

La préparation de l'acide chlorhydrique en partant du chlore et de l'hydrogène a déjà fait l'objet d'une série de brevets, qui tous indiquent de combiner les deux gaz directement l'un à l'autre. Mais il est évident qu'on perd ainsi l'énergie chimique que l'on pourrait transformer en électricité, si l'on parvenait à construire un appareil convenable dans lequel les deux gaz se combineraient indirectement.

L'énergie que l'on pourrait récupérer de cette façon est assez considérable, puisque la combinaison galvanique : Cl, ClH étendu, H, fournit, avec une grande résistance extérieure, une force électromotrice de 1,37 volt. Si l'on réussissait à construire et à exploiter industriellement un élément de ce type, l'avenir des procédés électrolytiques de fabrication de la soude serait assuré, même en présence du procédé Solvay. On retransformerait alors une partie des gaz dégagés en acide chlorhydrique, en obtenant comme « produit secondaire » le courant électrique. L'autre partie du chlore, suivant la consommation, serait transformée en chlorure de chaux, tandis que la quantité correspondante d'hydrogène pourrait être comprimée, comme cela se pratique déjà aujourd'hui, pour servir dans l'aérostation.

Ces considérations impliquent naturellement beaucoup de points à élucider. Mais elles montrent peut-être que le grand problème de transformation industrielle de l'énergie chimique en électricité peut être abordé par plus d'un côté.

---

(1) *Zt. f. Electr.* III, p. 188.
(2) *G. Lunge Handbuch. d. Sodaindustrie*, III, p. 546.

SUR LA TEINTURE DE LA LAINE ET LA CONSTITUTION DE CETTE FIBRE

Par **M. Maurice Prud'homme.**

Dans son mémorable travail sur les *Matières albuminoïdes*, Schützenberger établit les formules de deux termes assez éloignés, la gélatine et l'albumine, en se basant sur l'étude des produits de décomposition des matières albuminoïdes, par hydratation sous l'influence des alcalis et notamment de la baryte (1).

La formule développée de l'albumine est la suivante :

$$C^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} Az \left\{ \begin{array}{l} CO.\,C^aH^{2a}.\,AzH.\,C^bH^{2b}.\,AzH.\,C^dH^{2d}.\,COOH \\ CO.\,C^{a'}H^{2a'}.\,AzH.\,C^{b'}H^{2b'}.\,Az\;.\,C^dH^{2d}.\,CO \end{array} \right. \\ Az \left\{ \begin{array}{l} CO.\,CH^3 \\ CO \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \Big\rangle C^nH^{2n-2} \Big\langle \begin{array}{l} AzH.\,C^pH^{2p}.\,AzH.\,C^qH^{2q-1}.\,COOH \\ AzH.\,C^pH^{2p}.\,AzH.\,C^qH^{2q-1}.\,COOH \end{array}$$

$$CO \left\{ \begin{array}{l} Az \left\{ \begin{array}{l} CO \\ H \end{array} \right. \\ Az \left\{ \begin{array}{l} CO.\,C^aH^{2a}.\,AzH.\,C^bH^{2b}.\,Az\;.\,C^dH^{2d}.\,CO \\ CO.\,C^{a'}H^{2a'}.\,AzH.\,C^{b'}H^{2b'}.\,AzH.\,C^dH^{2d}.\,COOH \end{array} \right. \end{array} \right.$$

En posant :

$$a = 5,\ b = 2,\ d = 2,$$
$$a' = 4,\ b' = 1,$$
$$n = 7,\ p = 1,\ q = 2.$$

cette formule se réduit à $C^{60}H^{100}Az^{16}O^{20} = 1364$.

Les valeurs numériques données aux exposants sont arbitraires : elles doivent satisfaire à la condition que leur somme égale 60, et que les formules des corps isolés cadrent avec elles. C'est en tenant compte des probabilités que la répartition de ces valeurs a été effectuée.

La kératine de la laine, la fibroïne et la séricine de la soie appartiennent à la classe des *Albumoïdes* (2), dénomination sous laquelle on comprend une série de corps azotés, que l'on peut extraire des tissus conjonctifs ou des productions épidermiques. Ils dérivent physiologiquement des matières albuminoïdes proprement dites, (albumines, globulines) et présentent avec elles de grandes analogies de composition et de réactions.

Quelques-uns de ces albumoïdes peuvent donner naissance à de véritables albuminoïdes. C'est ainsi que la kératine fournit sous l'action des alcalis de l'alcali-albumine (20 %) et une peptone. Cette alcali-albumine a été caractérisée non seulement par ses réactions, mais encore par l'analyse élémentaire.

De plus, les produits de dédoublement des albumoïdes sont tout-à-fait analogues à ceux de l'albumine ordinaire, comme l'a montré Schützenberger, en traitant par exemple la laine de mérinos à 250° par l'eau de baryte.

Etant donné, en plus, que l'analyse élémentaire ne témoigne pour l'albumine et la laine que de faibles différences, on pourra admettre que les formules de ces deux corps doivent présenter de grandes analogies.

La laine se teint indifféremment avec les couleurs basiques et les couleurs acides, ce qui dénote en elle des fonctions à la fois acides et basiques. Un traitement spécial, le *chlorage*, est réputé pour accroître notablement l'affinité des matières colorantes pour la laine. D'autres agents, tels que les alcalis, les acides, l'eau oxygénée, l'acide sulfureux, etc., sont employés pour dégraisser et blanchir la laine. Le but du présent travail est de montrer qu'ils concourent aussi, et d'une manière très appréciable, à modifier les aptitudes de la laine à se teindre. Le lecteur retrouvera, dans les essais qui vont suivre, des résultats qui lui sembleront connus ou familiers : aussi ne les donné-je pas tous comme nouveaux. Mais peut-être trouvera-t-il quelque intérêt à les voir rattachés à la formule de Schützenberger, et s'expliquant ainsi mutuellement.

(1) Dict. Würtz, 2e suppl. *Constitution des Mat. albuminoïdes* par P. Schutzenberger, p. 129.
(2) Dict. Würtz, 2e suppl., voir l'article *Albumoïdes* de M. E Lambling, p. 137.

I. — *Action de SO^2 sur la laine débouillie.* — Un échantillon de tissu de laine débouilli est soumis pendant 12 à 24 heures à l'action du bain suivant :

500 bisulfite de soude à 34°
1000 eau
30 acide sulfurique.

On peut opérer à chaud, à 70°, en 1 heure, avec le même bain renfermant cinq fois plus d'eau.

Ce traitement est favorable à la fixation des couleurs basiques et défavorable à celle des couleurs acides, par voie de teinture.

II. — *Action de H^2O^2 après SO^2.* — Un échantillon de l'essai précédent est traité pendant 1/4 heure à 70°, par de l'eau oxygénée à 12 vol., étendue de 2 à 4 fois son poids d'eau. Si, au lieu d'opérer en milieu acide, on agit en présence de magnésie, les résultats sont plus accentués.

Ce traitement est avantageux pour la fixation des colorants basiques et acides, mais surtout des premiers.

III. — *Action des alcalis caustiques ou carbonatés après SO^2.* — On passe en CO^3Na^2, à 1 $^0/_0$, 5 minutes à 60°-70°, ou bien en NaOH à 5 $^0/_0$, 2 à 3 minutes à froid. On lave et passe en acide faible avant de teindre.

Défavorable pour les couleurs basiques, le passage alcalin est profitable pour les couleurs acides.

IV. — *Action des alcalis, après SO^2 suivi de H^2O^2.* — Défavorable pour les couleurs basiques, favorables pour les couleurs acides.

Le mécanisme de ces phénomènes se conçoit aisément en se reportant à la formule de l'albumine de Schützenberger, et en particulier aux termes de la forme $\overline{Az.\,C^nH^{2n}.\,CO}$. Sous l'action de l'acide sulfureux, ils se transformeraient en $\overline{Az.\,C^nH^{2n}.\,C}\left\langle\begin{matrix}OH\\SO^3H,\end{matrix}\right.$ formule de combinaison analogue à celle du bisulfite avec les acétones ou les aldéhydes. Les fonctions acides de la molécule se trouvant accrues, on s'explique le gain d'intensité auquel donne lieu la teinture avec les colorants basiques.

L'eau oxygénée changera cette combinaison, assez peu stable du reste vis-à-vis de certains réactifs, en $Az\,(SO^3H).\,C^nH^{2n}.\,COOH$, ou peut-être même, si l'on opère en présence de MgO, en $AzH.\,C^nH^{2n}.\,COOH$. Les groupes SO^3H et COOH de la première formule favoriseront la fixation des couleurs basiques : le groupe AzH de la seconde, celle des couleurs acides.

Les alcalis détruiront la combinaison de la laine avec l'acide sulfureux. Mais on ne doit pas retomber simplement sur le terme $\overline{Az.\,C^nH^{2n}.\,CO}$, car le résultat de ce traitement, défavorable pour les colorants basiques, est très avantageux pour les colorants acides. Il est donc possible qu'on arrive à un terme tel que $AzH.\,C^nH^{2n}.\,COH$, avec élimination de SO^3H à l'état de sulfate.

Enfin, l'action des alcalis, suivant des traitements successifs par SO^2 et H^2O^2, défavorable aux couleurs basiques et favorable aux couleurs acides, pourrait tenir à ce que le groupe $AzH.C^nH^{2n}.COOH$ se scinde en AzH^2, qui reste fixé à la molécule et la rend plus basique, et en un acide qui, se formant aux dépens de la molécule, se dissoudrait dans le bain alcalin, ou seulement peut-être lors de la teinture.

Mes essais ont porté sur la fuchsine, le violet de Paris, le vert malachite, la rhodamine B d'une part, et sur les fuchsines violet et vert acides, le ponceau de xylidine, et divers colorants de la famille du bleu patenté, d'autre part.

En représentant par le chiffre 100 le maximum d'intensité des teintures de chaque série, le tableau suivant rendra compte, d'une façon approximative, de la moyenne des essais.

	Colorants basiques	Colorants acides
I. — SO^2	50	40
II. — $SO^2 + H^2O^2$.	100	50
III. — $SO^2 + CO^3Na^2$. . . .	30	100
IV. — $SO^2 + H^2O^2 + CO^3Na^2$.	80	90
V. — H^2O.	20	70

(V correspond au tissu débouilli à l'eau chaude).

La préparation du tissu qui conviendrait le mieux, au point de vue de l'intensité des nuances, *à la fois* aux deux classes de colorants, serait donc celle du n° IV, consistant en un débouillissage, un traitement à l'acide sulfureux, suivi d'un traitement à l'eau oxygénée alcaline, et enfin en un passage en sel de soude et un léger acidage.

Les dérivés sulfonés de la fuchsine, du violet hexaméthylé et du vert malachite se comportent

comme le ponceau de xylidine, dont la fixation sur la laine se fait forcément par les groupes SO^3H : le reste acide lié au carbone méthanique ne semble donc pas concourir à la fixation de ces colorants acides.

Le bleu patenté des Farbwerke de Hœchst (vert malachite o et p sulfoné dans le noyau non aminé) se conduit comme les colorants acides précédents, excepté sur la laine débouillie (n° V), dont la faible coloration rappelle celle des colorants basiques.

Un colorant de la même famille (o sulfoné, m aminé), breveté par la Manufacture de matières colorantes de Saint-Denis, présente cette même particularité, et de plus déroge aux caractères des colorants acides, en ce sens que les teintures vont en croissant d'intensité du n° I au n° IV. Il y a certainement une relation entre ces faits et la constitution particulière de ces colorants.

La teinture simultanée d'une série d'échantillons, composée comme je l'ai indiqué, donnerait donc *a priori* des indications sur la nature d'un colorant.

A la série fondamentale d'essais qui viennent d'être décrits, j'en joindrai quelques autres, d'un intérêt presque égal.

Action de H^2O^2 *sur la laine débouillie.* — Un tissu de laine débouilli est maintenu pendant 1 heure dans un bain d'eau oxygénée à 12 vol., étendu de 2 à 4 fois son poids d'eau, et additionné de MgO, à la température de 65°-70°. On lave, passe en acide chlorhydrique étendu, et rince avant la teinture. Il y a augmentation d'intensité pour les colorants basiques et les colorants acides, mais surtout pour les premiers.

Au cas particulier, l'action de H^2O^2 doit être envisagée comme une action *hydratante*, le groupe $Az.C^nH^{2n}.CO$ devenant $AzH.C^nH^{2n}.COOH$. Dans cet ordre d'idées, on connaît la transformation par H^2O^2 du benzo-nitrile $C^6H^5.CAz$ en benzamide $C^6H^5.CO.AzH^2$.

Action de H^2O^2 *avant* SO^2. — Ce traitement favorise la fixation de l'acide sulfureux. Les groupes $Az.C^nH^{2n}.CO$, aptes à fixer SO^3H^2, ont donc dû augmenter dans la laine. Ce résultat peut tenir à la présence de groupes $Az.C^nH^{2n}.CH^2$, mais plutôt à celle de groupes $Az.C^nH^{2n}.CS$, que l'oxydation transformerait en $Az.C^nH^{2n}.CO$.

Action des acides étendus. — Le tissu est tenu 1 heure, à 95°-100°, dans de l'acide sulfurique à 2 °/₀. Ce traitement prédispose la fibre de la laine à mieux se teindre avec les colorants basiques et acides, surtout avec ces derniers. Schützenberger avait trouvé que, pour l'albumine coagulée, « une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique moyennement étendu donne naissance à des produits nombreux et définis appartenant à la classe des acides amidés (1). »

La présence d'un acide dans le bain de teinture, quand elle sera possible, sera donc une condition avantageuse.

Action des alcalis avant tout traitement. — L'action des alcalis, telle qu'elle a été indiquée à l'essai n° III, mais avec une durée plus longue, est favorable à la fois pour les colorants basiques et acides. Dans le groupement $Az.C^nH^{2n}.CO$, il y a dénouement de la liaison d'acide et hydratation. Un traitement par le carbonate de soude, précédant l'action de H^2O^2, donne de meilleurs résultats que la seule action de H^2O^2, pour les colorants basiques et les colorants acides, surtout pour ces derniers.

Chlorage de la laine. — Pour ces essais, on a employé le bain suivant :

20 grammes chlorure de soude à 3°Bé
1 litre eau
5 grammes SO^4H^2

Les échantillons y ont séjourné 10 minutes et ont été lavés à fond. Ce traitement a été donné à la laine débouillie, à la laine traitée par SO^2, à la laine traitée par H^2O^2 puis par SO^2, etc. Les résultats obtenus, au point de vue de la teinture, sont parallèles à ceux que donne l'oxydation par $H^2O^2 + MgO$, mais s'en distinguent par certaines particularités.

C'est ainsi que l'eau oxygénée suffisamment concentrée donnera avec la laine simplement débouillie des résultats supérieurs à ceux du *chlorage* pour les couleurs basiques, mais inférieurs pour les couleurs acides.

Quand la laine est soumise à l'action des alcalis, avant celle de l'eau oxygénée ou du chlore, ce dernier donne des résultats bien supérieurs pour les colorants basiques. Pour les colorants acides la différence d'action des deux réactifs est faible.

(1) Dict. Würtz, 1er suppl. *Mat. albuminoïdes* par P. Schützenberger, p. 55.

Les échantillons chlorés sont plus sensibles à l'action des alcalis que les échantillons traités par l'eau oxygénée ; c'est-à-dire qu'en teinture les résultats sont plus accentués, soit dans le sens d'une diminution d'intensité (colorants basiques,) soit dans le sens inverse (colorants acides).

En résumé, le traitement rationnel qui conviendra le mieux à la laine, tant au point de vue du blanc que de la fixation des couleurs en teinture, comprendra : un passage alcalin, un traitement par H^2O^2 puis par SO^2, et enfin un passage en H^2O^2 ou en O. Il se trouve, du reste, en accord avec l'ensemble des opérations consacrées par l'expérience industrielle.

Le soufre dans la laine. — Cause de la coloration de la fibre. — On admet généralement que la laine renferme une matière colorante, avec laquelle l'acide sulfureux forme une combinaison intime incolore, qui reste adhérente à la fibre. L'existence de cette matière colorante, à la fois indépendante et inséparable de la laine, nous semble fort problématique.

Quand on traite la laine par les alcalis, elle jaunit par suite de la formation d'un sulfure et peut-être d'une combinaison sulfurée organique. Cet effet est surtout sensible avec la chaux. Si on laisse un échantillon au contact d'eau de chaux, 24 heures à froid, ou quelques minutes vers 60°, il sort du bain très fortement coloré en jaune. Même après de nombreux lavages, il se colore avec le nitro-prussiate de potasse à froid, et avec l'acétate de plomb à chaud. L'eau oxygénée, faiblement alcaline, oxyde facilement la combinaison sulfurée, adhérente à la fibre, et blanchit celle-ci. Un second passage en chaux colore à nouveau la laine en jaune. Sept à huit traitements alternatifs en chaux et en eau oxygénée amènent la laine à un état où, ni le nitro-prussiate de potasse, ni l'acétate de plomb n'agissent plus sur elle pour la colorer.

La méthode de Chevreul, pour éliminer le soufre actif de la laine, consiste à l'immerger 24 heures dans un lait de chaux, puis à la laver à l'acide chlorhydrique faible, et enfin à l'eau. Vingt-huit macérations de 48 heures dans l'eau de chaux, et vingt-huit traitements à l'acide chlorhydrique ne suffiraient pas à enlever tout le soufre. La laine en garde encore 0,46 %, bien qu'elle ne se colore plus par le plombite de potasse (1).

La coloration jaune *naturelle* de la laine est aussi très atténuée par un passage en eau oxygénée alcaline. Il semble donc que la couleur de la laine provienne du soufre de constitution, soit que la combinaison organique où il se trouve engagé ait par elle-même une nuance jaune, soit que de faibles influences physiologiques ou climatériques, le dégagent en partie de cette combinaison. On peut imaginer celle-ci sous la forme d'un terme $Az.C^nH^{2n}.CO$ (S reliant Az et CO), ou avec plus de probabilités, $Az.C^nH^{2n}.CS$, dérivant par substitution du soufre à l'oxygène, de $Az.C^nH^{2n}.CO$.

« La production physiologique des kératines aux dépens de l'albumine est encore inexpliquée. La kératinisation des cellules superficielles de l'épiderme ne saurait s'expliquer par un simple phénomène de dessication, puisque ce processus s'accomplit déjà pendant la vie intra-utérine. Cette transformation consiste probablement dans le remplacement d'une partie de l'oxygène de l'albumine par du soufre, et peut-être aussi dans celui d'une partie de la leucine par un groupement de tyrosine (2). »

Les groupes carboxyles dans la laine. — La formule de l'albumine de Schützenberger renferme quatre groupes carboxyles (CO^2H) qui, s'ils existaient réellement, seraient capables de fixer 4 molécules d'une matière colorante basique, de fuchsine par exemple. Le poids moléculaire de l'albumine, d'après cette formule, étant de 1364, et le poids d'une molécule de fuchsine étant compris entre 300 et 400, on voit, qu'en admettant pour la laine un poids moléculaire voisin de celui de l'albumine, un poids déterminé de laine devrait pouvoir prendre en teinture un poids égal de fuchsine. Or, l'expérience a montré que la laine ne fixe que quelques centièmes de son poids de matière colorante.

Par une ingénieuse comparaison, M. Rosenstiehl ramène le cas où la matière colorante agit chimiquement sur la fibre textile, c'est-à-dire le cas présent, à celui des émanations sulfureuses qui s'exerceraient sur une pièce d'argent. Celle-ci noircit, parce qu'il s'est formé à sa surface une couche mince, adhérente, de sulfure d'argent, qui la protège contre une action ultérieure plus profonde. Une mince pellicule de la fibre textile entrerait de même seule en combinaison. « Que cette couche colorée soit placée à l'extérieur, à l'intérieur ou dans les replis de la fibre, le fait reste le même. La combinaison n'a eu lieu qu'avec une partie de la fibre, et non avec la masse entière (3). »

Affirmation des plus exactes, mais dont je donnerai une autre interprétation. Si la combinaison ne s'étend pas à la masse entière, c'est que celle-ci ne possède pas les fonctions chimiques

---

(1) Schützenberger Mat. Colorantes, t. I, p. 148.
(2) Dict. Würtz, 2e suppl. loc. cit., p. 138. Hypothèse de Drechsel.
(3) Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1893, p. 414.

qui lui seraient indispensables pour cela : autrement dit, elle ne renferme pas de groupes carboxyles en nombre suffisant, mais ceux dont elle dispose sont parfaitement utilisés et saturés.

Schützenberger, guidé par des considérations que le lecteur trouvera à l'article *Albuminoïdes* (Dict. Würtz, 2e suppl., p. 131) était du reste arrivé lui-même « à se demander si, dans les matières protéiques initiales, il existe réellement des groupes carboxyles, et s'ils ne se formeraient pas au moment de la décomposition (par la baryte), par un mécanisme analogue à celui qui conduit à l'acide lactique aux dépens du sucre », c'est-à-dire par transposition intra moléculaire de l'oxygène.

Nous considèrerons donc comme à peu près certain, que les groupes carboxyles n'existent dans la laine naturelle qu'en faible nombre, et qu'on peut les y développer par des traitements chimiques appropriés (alcalis, acides, oxydants, etc.), mais seulement jusqu'à de certaines limites. Au-delà, c'est la destruction de la molécule.

On conçoit facilement que l'épidermose ne soit pas une matière homogène, et qu'il y ait entre ses diverses couches des différences analogues à celles qui distinguent le bois parfait de l'aubier. On s'expliquera ainsi que seules certaines de ces couches soient assez sensibles aux agents chimiques ou autres, pour subir une transformation favorable à la teinture, mais n'allant pas jusqu'à la destruction de la molécule.

Si les groupes COOH ne préexistent et ne peuvent même exister dans la laine qu'en faible nombre, les groupes AzH au contraire y sont suffisamment nombreux, d'après la formule de Schützenberger. Cette constatation s'accorde avec le fait que la laine simplement débouillie se teint bien avec les colorants acides.

Absence de groupes amidogènes dans la laine. — On remarquera que la formule de Schützenberger ne renferme pas de groupes amidogènes AzH^2, mais bien des groupes imidogènes AzH. Il semble pourtant, d'après les expériences de M. P. Richard (1), que la laine traitée par l'acide nitreux soit susceptible de se diazoter et de donner avec les phénols, en présence d'un grand excès d'alcali, des colorations analogues à celles des couleurs azoïques de la série aromatique. L'exactitude des faits observés par M. P. Richard est indiscutable. Mais ils peuvent aussi bien s'expliquer par la formation, aux dépens des groupes AzH, de *nitrosamines*, avec lesquelles les phénols donneraient également lieu à des colorations.

J'apporte, du reste, à l'appui de cette manière de voir, une preuve expérimentale directe de la non-existence de groupes AzH^2 dans la laine. J'ai montré qu'un mélange d'aldéhyde formique et d'acide sulfureux agit sur les corps renfermant des groupes AzH^2 pour leur communiquer des *fonctions acides* très prononcées, mais reste sans action sur les corps ne contenant que des groupes AzH (2).

L'acquisition par la laine de fonctions acides se traduirait (comme on l'a vu pour les traitements à SO^2 et H^2O^2) par des variations dans ses aptitudes à se teindre. Or, le résultat est à peu près négatif. Au surplus, voici les essais. Deux échantillons de laine sont passés pendant 1 heure à 70° dans un bain renfermant par litre d'eau, l'un 150 grammes de bisulfite de soude à 34° et 20 grammes de SO^4H^2, l'autre les mêmes ingrédients, et en plus 50 grammes d'aldéhyde formique à 40 %. Après ce traitement, la moitié de chaque échantillon subit l'action d'un bain de sel de soude chaud. La teinture en fuchsine témoigne d'un gain notable pour l'échantillon passé en acide sulfureux : les autres sont faibles et ne diffèrent entre eux que d'une manière insignifiante. Avec la fuchsine acide au contraire, l'échantillon le moins bon est celui qui a été traité à l'acide sulfureux : les trois autres sont bons et sans différence sensible.

On arrive donc en plus à cette constatation curieuse, qu'en présence d'aldéhyde formique, l'acide sulfureux ne se fixe pas sur la laine, et qu'il en est empêché en quelque sorte par l'action attractive qu'exerce sur lui l'aldéhyde. Ce résultat est heureux, car l'exaltation des fonctions acides de la laine eût pu être attribuée indifféremment, soit à la fixation de SO^3H^2 sur les groupes

$$\overline{\mathrm{Az}.\ C^nH^{2n}.\ \mathrm{CO}}$$

, soit à la réaction simultanée du bisulfite et de l'aldéhyde sur les groupes AzH^2, et l'expérience n'eût pas été décisive.

En terminant, et comme conclusion de ce travail, je ferai observer que l'étude de certains réactifs sur la laine et les résultats qui s'en sont suivis au point de vue de la teinture, nous ont permis de jeter quelque lumière sur la constitution chimique de cette fibre, et par suite sur celle des albuminoïdes en général. La formule de Schützenberger se trouve appuyée par des faits qui, à première vue, paraîtront bien étrangers aux conceptions sur lesquelles elle se base. C'est une nouvelle occasion qui se présente de constater l'aide réciproque que peuvent et doivent se prêter la science pure et la science appliquée.

(1) Moniteur scientifique 1888, p. 1379.
(2) Moniteur scientifique 1898. Brevet français, p. 65.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1896 ET 1897

Par **MM. E. Ehrmann et E. Suais.**

(*Suite et fin*) (1).

V. — Matières colorantes azoïques

Les composés diazoïques ont donné lieu dans ces trois dernières années à de nombreux et remarquables travaux de la part de MM. Bamberger, Hantzsch, Pechmann, Schraube et Schmidt. etc. Nous ne pouvons les passer ici sous silence, et croyons qu'il pourra être utile de les résumer en quelques mots.

Les résultats les plus importants de ces travaux sont les découvertes relatives aux deux formes isomériques des combinaisons diazoïques. L'existence de deux formes tautomériques pour le diazobenzol en particulier, avait été pressentie il y a quelques années déjà par V. Meyer (2), puis par MM. Pechmann (3) et Bamberger (4), à la suite de leur travail sur la production d'hydrazones par l'action du chlorure de diazobenzol sur des aldéhydes ou des acétones ; et les deux formes

$$\overset{(1)}{C^6H^5.Az = Az.OH} \quad \text{et} \quad \overset{(2)}{C^6H^5.AzH.AzO}$$

avaient été envisagées. Cependant, le diazobenzol n'avait été isolé que sous une seule forme qui, d'après les travaux de Griess et de Kékulé, correspondait à la formule (1) et qui expliquait d'une manière simple la formation des azoïques.

Plus récemment (5), MM. Schraube et Schmidt observèrent que le diazoïque de la paranitraniline, coulé dans une solution aqueuse de soude caustique, se transforme en un produit peu soluble dans ce milieu et s'y dépose peu à peu à l'état cristallin. Ce produit a la composition $C^6H^4Az^3O^3Na$, il ne se combine ni avec les phénols ni avec les amines, et de plus il est relativement stable. La solution alcaline, neutralisée exactement, dépose un produit qui répond à la formule $C^6H^4Az^3O^3H$, isomérique par conséquent du diazoïque de paranitraniline, et qui est l'*acide* correspondant au sel de sodium précédent. Les auteurs l'appellent *Isodiazoïque* ; il n'acquiert la propriété de donner des colorants azoïques qu'après traitement par un excès d'acide : il redevient alors diazoïque véritable.

Cette transposition, sous l'action des alcalis, n'est pas particulière au diazo de la paranitraniline. Le diazobenzol coulé dans une dissolution froide de potasse caustique, donne d'abord le diazobenzol-potassium de Griess qui est un véritable diazoïque ; mais, si l'on chauffe au bain-marie d'abord, puis finalement vers 120°, la transposition s'effectue, sans dégagement d'azote, et le sel de potassium de l'isodiazo cristallise par refroidissement.

Le diazobenzol peut donc être transformé en sel de potassium du diazo véritable et en sel de potassium de l'isodiazo.

Le diazo de paranitraniline, par contre, a une telle aptitude à la transposition sous l'action des alcalis, que le sel alcalin du diazo véritable ne peut être isolé : même à — 10° C, la transposition est instantanée.

Le diazoïque de l'acide parasulfanilique, ceux de l'α et de la β-naphtylamine se transposent également sous l'action des alcalis en iso-diazoïques : la réaction paraît être générale.

Il a déjà été question dans le *Moniteur* de l'utilisation industrielle des Isodiazoïques. Leurs sels étant stables, ils sont facilement transportables, et on les livre à cet état aux teinturiers et aux imprimeurs.

L'Isodiazo de la paranitraniline surtout est employé sous le nom de *Nitrosamine* pour la production du *rouge de paranitraniline*.

Constitution des Isodiazoïques.

MM. Schraube et Schmidt donnent pour l'isodiazo de la paranitraniline la formule $AzO^2.C^6H^4.Az\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown AzO\end{matrix}$. Son sel de sodium serait $AzO^2.C^6H^4.Az\begin{matrix}\diagup Na\\ \diagdown AzO\end{matrix}$. Traité par l'iodure de méthyle il donne $AzO^2.C^6H^4.Az\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown AzO\end{matrix}$; de même l'isodiazobenzol potassium serait $C^6H^5.Az\begin{matrix}\diagup K\\ \diagdown AzO\end{matrix}$ car, traité

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, Avril 1898, p. 249.
(2) Ber., 21 p. 15. — (3) Ber., 24 p. 3155. — (4) Ber., 24 p. 3260. — (5) Ber., 27 p. 514.

par l'iodure de méthyle, il donne la méthylphénylnitrosamine, et inversement la méthylphénylnitrosamine, obtenue au moyen de la monométhylaniline, traitée par la potasse fondante, donne, entre autres produits, de l'isodiazobenzol. Dans cette réaction, le méthyle est remplacé par un hydrogène, mais le groupe AzO n'est pas altéré :

$$C^6H^5.Az\begin{cases}CH^3\\AzO\end{cases} \longrightarrow C^6H^5.Az\begin{cases}H\\AzO.\end{cases}$$

De plus, l'isodiazobenzolsodium, traité par le chlorure de benzoyle, donne la phénylbenzoylnitrosamine.

$$C^6H^5.Az\begin{cases}Na\\AzO\end{cases} + C^6H^5.COCl = NaCl + C^6H^5.Az\begin{cases}CO.C^6H^5\\AzO\end{cases}$$

l'anhydride acétique agit dans le même sens

$$C^6H^5.Az\begin{cases}Na\\AzO\end{cases} + \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\rangle O = C^6H^5.Az\begin{cases}C^2H^3O\\AzO\end{cases} + C^2H^3ONa$$

les produits obtenus sont identiques avec ceux formés par l'action de l'acide nitreux sur l'acétanilide ou la benzoylaniline [1]. On peut donc conclure que l'acétanilide et le diazobenzol ont des constitutions identiques : le diazobenzol peut être considéré comme l'anilide de l'acide nitreux [2].

Les faits précédents tendraient donc à prouver que les isodiazoïques sont des Nitrosamines

$$R.AzH.AzO$$

Mais d'autres observations sont en contradiction avec cette formule, de sorte que cette manière de voir ne saurait être définitive.

Par exemple, les Nitrosamines acylées, dont il est question plus haut, donnent par saponification *alcaline* des diazoïques véritables, alors qu'elles devraient donner des Isodiazoïques, le milieu alcalin étant le plus favorable à la formation des Isodiazos. Pour obtenir l'isodiazo, il faut introduire la nitrosoacétanilide, par exemple, dans un grand excès de potasse caustique concentrée et bouillante : 1 gramme dans 40 grammes de potasse 1 : 1. Même observation pour la nitroso-β-acétnaphtalide.

De plus, les mêmes nitrosamines acylées donnent les réactions colorées des véritables diazoïques : copulation avec α–naphtylamine, etc.

Enfin, disons encore que ni l'isodiazonaphtaline ni la phénylnitrosamine sodium ne se combinent avec l'acétone ou l'éther acétoacétique et ne donnent, par conséquent, pas d'hydrazones, alors que ces dernières devraient, d'après l'équation suivante, se former si les isodiazos avaient la constitution des nitrosamines :

$$C^{10}H^7AzH.AzO + CH^2\begin{cases}R_1\\R_2\end{cases} = H^2O + C^{10}H^7.AzH.Az = C\begin{cases}R_1\\R_2\end{cases}$$

Cette constitution, d'abord défendue par M. Bamberger, a été abandonnée par lui, momentanément tout au moins. Tout a été remis en question, même la constitution du diazobenzol véritable et une longue discussion non encore terminée s'est engagée entre MM. Bamberger et Hantzsch. Le premier de ces deux chimistes remarquables considère maintenant les diazoïques véritables comme ayant la formule proposée il y a quelques années par Blomstrand ; le chlorure de diazobenzol serait

$$\begin{matrix}C^6H^5.Az \equiv Az\\ |\\ Cl\end{matrix}$$

c'est la forme dite ammonium ; elle contient, en effet, comme le chlorure d'ammonium, un Az pentavalent lié au radical négatif Cl. Tous les dérivés du diazobenzol contenant un radical fortement électro-négatif auront cette constitution : ces dérivés seront les véritables diazoïques. Mais si Cl, ou AzO^3, etc., sont remplacés par des groupements peu négatifs comme OH, $AzH.C^6H^5$, etc., la pentavalence de l'azote ne pourra subsister, et les dérivés seront des isodiazoïques de forme

$$C^6H^5.Az = Az.X$$

M. Hantzsch de son côté admet : 1° le *type ammonium*

$$\begin{matrix}C^6H^5.Az \equiv Az\\ |\\ X\end{matrix}$$

(1) Ber., 10, p. 959. — (2) Ber., 27, p. 651.

dans lequel il range les combinaisons formées par les diazoïques avec les oxyacides ou les hydracides ; 2° sous cette forme les diazoïques sont éminemment instables : ils se transforment avec la plus grande facilité en *azoïques normaux*

$$C^6H^5.Az = Az.X$$

parmi lesquels les sels métalliques, les acides sulfonés, les cyanures, etc. Ces azoïques normaux peuvent se classer en deux séries stéréoisomériques :

L'une comprend les dérivés du type

$$\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ \| \\ X - Az \end{matrix} \qquad \text{syndiazoïque}$$

Ce sont les diazoïques facilement décomposables et donnant par copulation avec les phénols, amines, etc., des matières colorantes azoïques. M. Hantzsch est conduit à les écrire de cette façon en remarquant que le diazo véritable de l'acide sulfanilique contient une chaîne fermée

$$\begin{matrix} C^6H^4. & Az \\ | & \| \\ SO^3 - & Az. \end{matrix}$$

L'autre série comprend les dérivés du type

$$\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ \| \\ Az - X \end{matrix} \qquad \text{antidiazoïque}$$

Ce sont les diazoïques stables et ne donnant pas de colorants.

Naturellement, MM. Bamberger et Hantzsch ont, chacun de leur côté, publié une quantité considérable d'expériences destinées à soutenir leur interprétation. Nous ne pouvons nous étendre davantage sur ce sujet, car il faudrait écrire toute une brochure pour résumer seulement les nombreux et volumineux mémoires parus sous la signature de ces deux chimistes dans ces trois dernières années. Leurs expériences ont considérablement enrichi le chapitre des azoïques sans toutefois mener, jusqu'ici, à une conclusion définitive.

Passons maintenant à l'étude plus technique des couleurs azoïques nouvelles et des brevets dont elles dépendent.

Parmi les bases nouvelles employées pour la production de couleurs substantives, mentionnons une diamine dérivée à la fois de la benzidine et de la diphénylamine. On l'obtient en traitant la benzidine par du chloronitrobenzène sulfoné, et réduisant :

$$(C^6H^4)^2 \begin{cases} AzH \boxed{H + Cl} - C^6H^3(SO^3H) - AzO^2 \\ AzH^2 \end{cases} \longrightarrow (C^6H^4)^2 \begin{cases} Az - C^6H^3(SO^3H) - AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

Cette *amidophénylbenzidine* sulfonée donne une série de couleurs substantives (1). On peut aussi obtenir cette base en chauffant la benzidine avec de la paraphénylène diamine, et en sulfonant ensuite (2).

Quand on fait réagir la tolidine avec de la formaldéhyde en milieu sulfurique, il se forme une base différente de celle de Durand et Huguenin, produit dont nous avons parlé dans une précédente revue (3). On traite, par exemple, pendant 12 heures à la température ordinaire :

21 tolidine
200 acide sulfurique 66° Bé
11 formaldéhyde à 40 %.

Cette base donne des couleurs substantives. Citons aussi deux séries de matières colorantes dérivées de dichlorobenzidines (4).

L'*oxyamidodiphényle*, diazoté et copulé avec l'acide naphtionique, donne le *rouge d'oxyamidodiphényle* (Monnet). La *flavine diamant G* est un produit analogue obtenu en décomposant par l'ébullition le produit intermédiaire provenant de la copulation du tétrazo de benzidine avec l'acide salicylique : ces deux couleurs répondent aux formules :

(1) DPA, A. 4667 ; 31 Août 1896.
(2) Actiengesellschaft DRP. 97105 ; 3 Juillet 1897.
(3) Oehler DPA, O. 2572 ; 9 Juillet 1897.
(4) Levinstein DPA, L. 10879 ; 3 Juillet 1897.

AzH^2
Az = Az — (naphtalène) — SO^3Na ; Az = Az [acide salicylique]
OH   OH

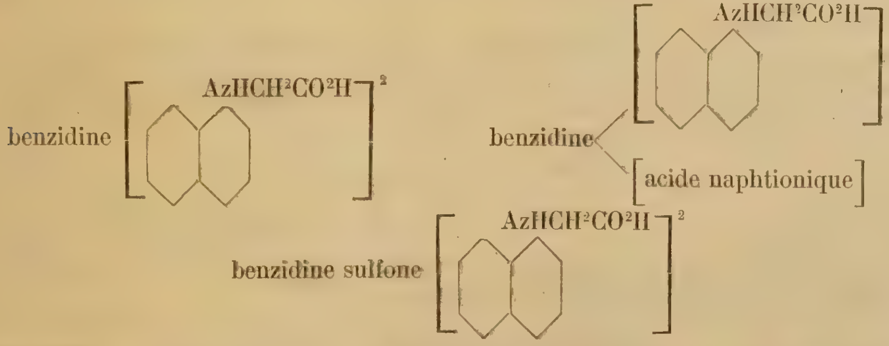
Nous nous dispensons d'énumérer ici la longue liste des brevets ayant rapport à la copulation des diazoïques et des tétrazoïques avec la série si nombreuse des dérivés des naphtols et des naphtylamines. Nous n'y trouvons aucune idée originale, et la plupart de ces brevets ne sont que des additions à des travaux antérieurs. Nous reproduisons néanmoins, d'après les données des tableaux de Schultz et Julius, quelques indications concernant la constitution de produits dont nous avons parlé dans des revues précédentes. Le *violet oxamine* (Badische), et le *bleu oxamine* (Badische), sont dérivés de l'amidonaphtol 1–6 sulfoné 3 ; ils répondent aux formules suivantes :

benzidine [OH, SO^3H, AzH^2]^2 tolidine < [OH, SO^3H, AzH^2] ; [α-sulfo α-naphtol]

Le dioxydiphénylméthane dont nous avions signalé l'emploi pour la préparation des couleurs azoïques, donne naissance aux produits suivants :

benzidine < acide salicylique	tolidine < acide salicyl.	tolidine < acide napht.
> dioxydiphénylmétane	> dioxydiphm.	> dioxydiphm.
benzidine < acide salicylique	tolidins < acide salicyl.	tolidine < acide napht.
Jaune mékong G (*Durand*).	*Jaune mékong R.*	*Azoorange R.*

Les *couleurs glycine* (Kinzlberger) dérivent de diamines et de la naphtylglycine (acide naphtylamidoacétique). La *glycine corinthe*, le *rouge glycine* et le *bleu glycine* répondent aux formules :



D'autres couleurs, dépendant de brevets antérieurs, possèdent les constitutions suivantes : la *nitrophénine* (Clayton) qui est le sel de sodium de la paranitraniline azodéhydrothiotoluidine sulfonée :

SO^3Na
AzO^2 — Az = Az — AzH — C (Az, S) — CH^3.

Le *jaune Clayton* est le sel sodique du diazoamido de déhydrothiotoluidine sulfonée :

CH^3 S C SO^3Na — Az = Az — AzH SO^3Na — C S CH^3. Az Az

L'*orangé coton G* (Badische) est obtenu en copulant le diazo de primuline avec la métaphénylène diamine disulfonée, et l'*orangé coton R* (Badische) provient de la copulation du diazo de métasulfanilique avec l'orangé G :

[Primuline] Az = Az — $C_6H(AzH^2)^2(SO^3Na)^2$ [Primuline] Az = Az — $C_6H(AzH^2)^2(SO^3Na)^2$ — Az = Az — C_6H_4 — SO^3Na

L'acide métasulfanilique qui est, comme on sait, la matière première employée pour la fabrication du *jaune de métanile* a été employé pour la production de la *phénoflavine* (Oehler) ; on copule son dérivé diazoïque avec l'amidophénol sulfoné 3 :

SO^3Na — C_6H_4 — Az = Az — $C_6H_2(AzH^2)(SO^3Na)(OH)$

L'acide *diéthylsulfanilique* copulé avec le diazo de dinitraniline 1-2-4 donne le *violet pour laine* (Badische).

$(AzO^2)^2C_6H_3$ — Az = Az — $C_6H_3(SO^3Na)Az(C^2H^5)^2$

Comme analogues des *jaunes d'alizarine* (Meister), on a préparé des dérivés de diazos de méta et de paranitranilines avec l'acide résorcylique :

$AzO^2C_6H_4$ — Az = Az — $C_6H(CO^2Na)(OH)^2$ $AzO^2C_6H_4$ — Az = Az — $C_6H(CO^2Na)(OH)^2$

Jaune d'Alizarine de Prague G (Kinzlberger) Jaune d'Alizarine de Prague R (Kinzlberger)

Citons enfin le *Crumpsall–Yellow* (Levinstein) obtenu par la copulation de la β-naphtylamine γ-disulfonée avec l'acide salicylique, et le *rouge solide B* (Nœtzel) dérivé du diazo d'acide naphtionique et du di-β-naphtolméthane :

$$C^{10}H^6\begin{cases}SO^3Na\\ Az = Az - C^{10}H^5\begin{cases}OH\\ CH^2 - C^{10}H^6 - OH.\end{cases}\end{cases}$$

Dans la série des dérivés de la naphtaline, substances formant les *seconds termes* dans la préparation des azoïques, nous pouvons noter les procédés suivants :

1. *Naphtylamines sulfoconjuguées.*

$C^{10}H^4(AzH^2)(SO^3H)^3$ (¹) on sulfoconjugue, puis on nitre et réduit la disulfonaphtaline 1 — 5 : $C^{10}H^6(SO^3H)^2$ (1 — 5)

(1) Kalle, DPA. K. 11104 ; 24 Février 1896.

SO³H, AzH², SO³H, SO³H (¹) on transpose par l'acide sulfurique à 30 °/₀ de SO³, à 140-160° la trisulfonaphtylamine : SO³H, SO³H, AzH², SO³H

2. *Amidonaphtols et dérivés sulfoconjugués.*

OH AzH² (²) (SO³H)³ en fusionnant avec des alcalis SO³ — AzH (SO³H) dérivé de SO³H AzH², SO³H, SO³H.

SO³H, AzH², OH (³) en fusionnant avec des alcalis SO³H, AzH², SO³H

SO³H, AzH², OH (⁴) en fondant avec de la soude caustique SO³H, AzH², SO³H

SO³H, AzH², SO³H, OH (⁵) par fusion alcaline de SO³H, AzH², SO³H, SO³H

3. *Naphtylènediamines sulfoconjuguées.*

AzH², SO³H, AzH², SO³H (⁶) on traite par l'ammoniaque d'après K. 12356 le trisulfonaphtol 1-3-5-7 : OH, SO²H, SO³H, SO³H

AzH², SO³H, AzH² (⁷) par réduction des azoïques dérivés de : AzH², SO²H

(1) Bayer, DRP. K. 90849 ; 23 Avril 1896.
(2) Bayer, DRP. K. 84597 ; 19 Août 1895.
(3) Bayer, DPA. F. 7978 ; 24 Octobre 1895.
(4) Bayer, DPA. F. 8070 ; 7 Novembre 1895.
(5) Bayer, DPA. F. 8154 ; 16 Décembre 1895.
(6) Kalle DRP. 90906 ; 19 juillet 1895.
(7) Crumpsall, C. 5939 16 juin 1896.

AzH² / SO³H / AzH²

(1) on chauffe avec ammoniaque et chlorhydrate d'ammoniaque le disulfonaphtol 1-3-6 :

OH / SO³H / SO³H

AzH² / AzH² / SO³H

(2) on chauffe avec ammoniaque à haute température (50 atmosphères) la disulfonaphtylamine 2-4-8 :

SO³H / AzH² / SO³H

4. *Dioxynaphtalines et dérivés sulfoconjugués.*

OH / OH / SO³H

(3) on chauffe avec H^2O à 180-210° l'amidonaphtol sulfoné 1-3-5 :

OH / AzH² / SO³H

OH / OH

(4) on chauffe seul à haute température, ou bien avec H^2SO^4 à 5 °/₀ à 235° pendant 4-5 heures :

OH / AzH² / SO³H

OH / SO³H / SO³H / OH

(5) par la fusion sodique de

OH / SO³H / SO²H / SO³H

OH OH / SO³H

(6) on chauffe avec des alcalis le dérivé sulfoné 1-2-8 (sel de Ca soluble) de

OH AzH²

OH / SO³H / OH / SO³H

(7) on chauffe avec H^2O à 210-220° l'amidonaphtoldisulfoné 1-3-5-7 :

OH / SO³H / AzH² / SO³H

---

(1) Kalle, DRP. 94075 3 Mai 1897.
(2) Bayer, DPR. F. 88045 ; 9 Août 1897.
(3) Bayer, DRP. 85241 ; 9 Septembre 1895.
(4) Bayer, DRP. 87429 ; 9 Septembre 1895.
(5) Kalle, DPA. K. 12732 ; 4 Novembre 1895.
(6) Bayer, DPA. F. 7509 ; 9 Janvier 1896.
(7) Bayer, DRP. 89242 ; 22 Juin 1896.

(1) en chauffant avec des acides minéraux dilués le monosulfodérivé du même corps

(2) on chauffe avec des solutions alcalines diluées l'amidonaphtoldisulfoné 1-8-3-5 :

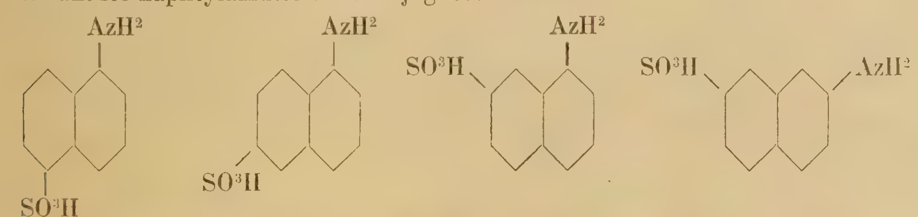
5. *Diamidonaphtols sulfoconjugués.*

(3) on sulfoconjugue le 2 amido 3 naphtoldisulfo R (53076), on chauffe avec ammoniaque puis on fond avec alcali.

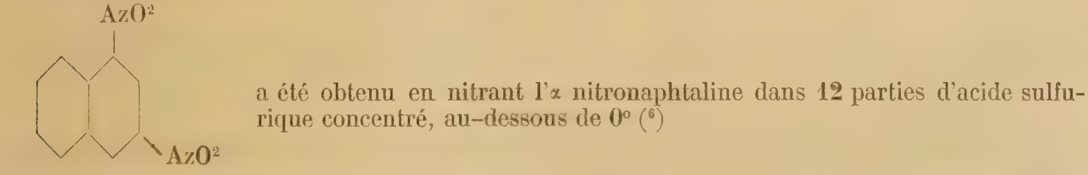
(4) on chauffe avec des alcalis à 200-240 la naphtylène diamine disulfonée 1-5-3-7 :

6. *Dérivés divers de constitution indéterminée.*

En chauffant les naphtylamines sulfoconjuguées suivantes :



avec du ferrocyanure ou du cyanure de potassium, le groupe SO^3H est remplacé par CAz. Les amidonitriles ainsi obtenus donnent par saponification les acides amidonaphtoïques correspondants (5).



a été obtenu en nitrant l'α nitronaphtaline dans 12 parties d'acide sulfurique concentré, au-dessous de 0° (6)

Quant aux dérivés de constitution inconnue, nous nous bornerons à citer les numéros des brevets, que le lecteur trouvera dans le *Moniteur* (7).

(1) Bayer, DRP. 89539 ; 9 Juillet 1896.
(2) Leonhardt, DPA. 8682 ; 16 Novembre 1896.
(3) Actiengesellshaft, DRP. 86448 ; 23 Décembre 1895.
(4) Cassella, DRP. 91000 ; 18 Mai 1896.
(5) Cassella, DPA. F. 6507 ; 1 Mars 1897.
(6) Meister. DPA. F. 9864 : 14 Octobre 1897.
(7) Bayer, DRP. 84139 ; 8 Juillet 1895, Bayer, DRP. 84140 ; 8 Juillet 1895, Meister, DRP. 92012 ; 28 octobre 1895, Kalle, DRP. 90274 ; 10 Février 1896, Kalle, DRP. 94079 ; 6 Mai 1897 ; Bayer, DRP. 90096 ; 30 Janvier 1896, Bayer, DRP. 90878 ; 12 Octobre 1896, Kalle, DPA. K, 14231 ; 4 Janvier 1897.

VI. — Dérivés acridiques

On a préparé des colorants dérivés de l'acridine en condensant la p-amidobenzaldéhyde ou des dérivés alcoylés avec les dérivés alcoylés de la m-toluylène diamine. On chauffe par exemple :

3 kil. diméthyl-p-amidobenzaldéhyde.
5 kil. chlorhydrate de phényl-m-toluylène diamine.

à 140°-150° jusqu'à solidification de la masse. Après refroidissement on broie et on épuise par l'acide chlorhydrique étendu. Le nitrate de potasse précipite la matière colorante sous forme de nitrate (1).

La *rhéonine* (Badische) est une couleur acridique à caractère basique que l'on obtient en chauffant à 200° le chlorhydrate de la m-amidophénylauramine. Le schéma suivant indique le mécanisme très vraisemblable de cette réaction :

$(CH^3)^2Az$ — C_6H_4 — C(=Az — C_6H_4 — AzH^2) — C_6H_4 — $Az(CH^3)^2$ ⟶ $(CH^3)^2Az$ — [noyau acridique : Az, C] — AzH^2, C — C_6H_4 — $Az(CH^3)^2$

Cette matière colorante teint le coton mordancé au tannin en jaune brun, genre phosphine ; elle a surtout trouvé un emploi important dans la coloration des cuirs.

VII. — Matières colorantes diverses

Le produit de condensation de l'éther oxalacétique avec une hydrazine aromatique, donne par perte de $C^2H^5.OH$ un *pyrazolon*, susceptible de se combiner avec les diazoïques en donnant des colorants jaunes (2). En employant la phénylhydrazine, le pyrazolon obtenu est sans doute

```
COOH
|
C = Az — Az — C⁶H⁵
|         /
CH² — CO
```

qui, sous l'action d'un diazoïque, donne probablement

```
COOH
|
C = Az.Az.C⁶H⁵
|     /
CH.CO
|
Az = Az.R.
```

A côté de ces colorants nous pouvons ranger ceux que l'on obtient par condensation de la *benzoïne* avec les acides oxycarboniques aromatiques (3). On introduit

100 d'acide gallique dans
1600 d'acide sulfurique 66 Bé.

en maintenant la température entre 0 et 5°, puis on ajoute lentement dans la dissolution ainsi obtenue

26 hilogrammes de benzoïne

et on agite pendant 24 heures. On coule dans

8 000 litres d'eau

et on filtre. On obtient une pâte ayant l'aspect de l'alizarine ; elle teint la laine chromée en jaune brun.

Les quantités indiquées dans ce brevet correspondent à une molécule de benzoïne pour une

(1) Badische, DRP. 94951 ; 5 Juillet 1897.
(2) Badische, DPA. B. 20084 ; 1 Juillet 1897.
(3) Badische, DRP. 95739 ; 6 Septembre 1897.

molécule d'acide gallique ; il est donc probable que le colorant a l'une des constitutions suivantes :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ C - C^6H \begin{cases} (OH)^3 \\ COOH \end{cases} \\ |\ \diagdown OH \\ CH.OH \\ | \\ C^6H^5 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.C^6H \begin{cases} (OH)^3 \\ COOH \end{cases} \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Nous pouvons mentionner également en cette place les colorants obtenus par l'action de l'hydroxylamine ou de la phénylhydrazine sur la di-β-naphtoquinone oxyde (1). Celle-ci s'obtient d'après le brevet 83042 en chauffant la β-naphtoquinone avec du chlorure ferrique ; sa composition étant $C^{20}H^{10}O^5$ on peut lui attribuer la constitution :

O = [naphtalène] — O — [naphtalène] = O
  ‖ (O)   ‖ (O)

En se combinant à l'hydroxylamine elle donne une dioxime $C^{12}H^{12}Az^2O^5$ teignant la laine en jaune brun ; avec la phénylhydrazine on obtient une hydrazone $C^{26}H^{16}Az^2O^4$ teignant la laine en jaune. Les condensations se font à la température ordinaire.

Lorsqu'on fait agir le *méthylal* sur la *méthylphenylhydrazine* asymétrique, il se forme un colorant vert de composition $C^{17}H^{19}Az^4Cl$ et dont la constitution pourrait être d'après l'inventeur (2) :

$$CH^2 \begin{cases} C^6H^4.\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{Az}} - Az = CH^2.HCl \\ C^6H^4.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{Az}} - Az = CH^2 \end{cases}$$

Ce colorant vert teint la laine et la soie en bain acide, et le coton au tannin.

Indigo. — Les dérivés alphylés de l'acide amido-malonique, ou leurs éthers chauffés seuls ou avec des agents condensateurs se transforment en dérivés de l'acide indoxylique. Avec l'acide phénylamidomalonique, par exemple, on obtient l'acide indoxylique lui-même ;

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.AzH\langle C^6H^5 \rangle \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH - AzH\langle C^6H^4 \rangle \\ | \\ CO \text{———} \end{array}$$

Ce dernier, oxydé en solution alcaline, se transforme en indigo.

On sait que le paranitrotoluènesulfoné

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^6H^3 \diagup SO^3H \\ | \\ AzO^2 \end{array}$$

chauffé en solution alcaline, se transforme en un colorant jaune teignant le coton sans mordant (*jaune maïs*, *jaune soleil*). Lorsqu'on ajoute à la solution alcaline diverses substances telles que la résorcine, la benzidine, le naphtol, etc., la nuance du colorant est quelque peu modifiée sans qu'on sache bien exactement dans quel sens a lieu la réaction. En ajoutant de la déhydrothio-p-toluidine sulfonée, on obtient un colorant jaune de constitution et d'intérêt problématiques (3). Ce colorant jaune, réduit en milieu alcalin, devient jaune-orange (4).

---

(1) Wickelhans, DRP. 91606 ; 26 Novembre 1896. — (2) Goldschmidt. DRP. 92470 ; 7 Janvier 1897 (Périmé)
(3) Clayton anilin, DPA, C. 6670 ; 7 Octobre 1897. — (4) Clayton Aniline, DPA. C. 6798 ; 21 Octobre 1897.

A propos de la *déhydrothio-p-toluidine sulfonée*, mentionnons un brevet qui permet sa préparation et sa séparation de la primuline sulfonée qui se forme en même temps ([1]). On chauffe :

40 kil. de soufre }
100 kil. p. toluidine } à 185-200°

jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Puis, la masse est introduite dans

250 kilogrammes acide sulfurique monohydraté

et on ajoute 150 kilogrammes d'acide à 50 % de SO^3.

On fait le sel ammoniacal : celui de la déhydrothio-p-toluidine sulfonée cristallisée par concentration, celui de la primuline sulfonée est précipité par le sel marin.

Lorsqu'on chauffe la *cérulignone* avec les amines primaires aromatiques, il se forme par élimination d'alcool méthylique des colorants répondant à l'une des deux formules suivantes ([2]) :

O
||
O.CH³
Az.R
|
Az.R
O.CH³
||
O

ou

Az.R
||
O.CH³
O
|
O
O.CH³
||
Az.R

La réaction se fait, soit en chauffant la cérulignone avec l'amine, soit en faisant usage d'un dissolvant commun. Les amines les plus variées, ainsi que leurs dérivés halogénés, nitrés, sulfonés, carboxylés, ont été employés avec succès. Avec l'aniline, les toluidines, les xylidines, on obtient des colorants bleus ; avec l'amidothymol on obtient un rouge.

La dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$ traitée par le glucose en solution alcaline en présence de sulfite de soude donne une matière colorante violet-bleu teignant le coton non mordancé ([3]). On chauffe, par exemple :

10	kilogrammes	dinitronaphtaline $\alpha^1\alpha^4$	20	kilogr.	bisulfite de soude à 38 Bé
800	—	eau	20	—	soude caustique à 40 Bé
10	—	glucose			

pendant deux heures à 80°. — On acidifie, chauffe pour chasser l'acide sulfureux et précipite au moyen du sel marin.

On peut employer comme réducteur le stannite de soude ou le zinc ([4]). Et, à la place de la dinitro $\alpha_1\alpha_4$ on peut prendre un mélange de $\alpha_1\alpha_4$ et de $\alpha_1\alpha_3$ ([5]) ou exclusivement cette dernière ([6]).

On avait aussi transformé la dinitro naphtaline $\alpha_1\alpha_4$ en matière colorante par l'action du sulfure de sodium (DRP, 84 984). Dans cette réaction on avait obtenu deux colorants distincts : l'un soluble dans le carbonate de soude ou la soude caustique, l'autre insoluble dans les mêmes conditions. Ce dernier colorant traité par le sulfure de sodium ou la soude caustique devient soluble et se transforme en un colorant teignant le coton non mordancé en noir, même à froid ([7]).

On a chauffé avec du soufre et du sulfure de sodium dans des conditions analogues à celles qui donnent naissance au *noir Vidal* (Poirrier), un grand nombre de substances organiques, entre autres : les dérivés nitrosulfonés aromatiques ou les amidosulfonés correspondants ([8]) ; le β-naphtoldisulfo et les dioxynaphtalines ([9]) ; les acides oxy et dioxysulfoniques de la benzine et de la naphtaline ([10]) ; les amidophénols sulfonés ou les nitrophénols sulfonés ([11]) ; les crésols ortho, méta, para ou leur mélange ([12]) ; la déhydrothiotoluidine ou ses dérivés nitrés, sulfonés, hydroxylés ([13]) ; l'alizarine, l'anthrapurpurine, la flavopurpurine, l'hexaoxyanthraquinone, l'anthraquinone mono ou disulfoconjuguée, la β-nitroalizarine, la β-dibromanthraquinone ([14]). Les colorants obtenus possèdent la propriété de teindre directement le coton en nuances variant du brun au noir.

(1) Kalle, DRP. 92011 ; 5 Octobre 1899. — (2) Ber. 30, p. 234 ; Actienges Sellchaft, DRP. 94503 ; 28 Mai 1897. — (3) Badische, DRP. 88236 ; 20 Avril 1896. — (4) Badische, DRP. 92471 ; 28 Janvier 1897. — (5) Badische, DRP. 92472 ; 28 Janvier 1897. — (6) Badische, DRP. 92538 ; 28 Janvier 1897. — (7) Badische, DRP. 88847 ; 21 Mai 1896. — (8) Bayer, DRP. 97541 ; 8 Juillet 1897. — (9) Bayer, DPA, F. 8615 ; 16 Septembre 1897 — (10) Bayer, DRP. 95918 ; 20 Septembre 1897. — (11) Bayer, DPA. F. 9705 ; 30 Septembre 1897. — (12) Bayer, DPA. F. 8670 ; 16 Septembre 1897. — (13) Bayer, DRP. 97285 ; 20 Décembre 1897. — (14) Badische, DRP. 95484 ; 9 Août 1897.

TANNERIE

Revue des progrès de la tannerie et des industries connexes depuis 1894 (1).

Par le D[r] **Johannes Paessler**, à Fribourg en Saxe.

(*Dinglers Polyt. Journ.* 1897-10 p. 235).

I. — LES MATIÈRES TANNANTES

On a beaucoup étudié, durant ces dernières années, les substances végétales tannantes, et discuté les méthodes appliquées à leur analyse. De nouveaux procédés d'essai ont été proposés ; les anciens ont subi des modifications, des améliorations plus ou moins heureuses. Il peut même paraître fâcheux que de nombreux chimistes aient voué à ces recherches beaucoup de temps et de peine, jusqu'à un certain point superflus, puisque nous possédons déjà une méthode d'analyse par pesées indirectes à la poudre de peau, qui, appliquée avec les précautions voulues, à la condition d'opérer avec une poudre de peau vraiment bonne, fournit des résultats en tous points satisfaisants. Il serait à souhaiter qu'une entente intervienne entre les chimistes de toutes les nationalités pour adopter universellement cette méthode et fixer un *modus operandi* uniforme.

Ce n'est pas tout à fait sans raison que les praticiens tanneurs tiennent en méfiance les chimistes et leurs analyses de tannins. Il n'est pas rare, en effet, que les résultats, fournis par différents laboratoires de l'analyse d'une même matière première, présentent d'énormes écarts, ce qui tient à l'emploi de méthodes différentes ou à l'application variable d'une même méthode. Des écarts de quelques centièmes dans l'analyse des matières pauvres allant jusqu'à 10 et 20 % pour des tannins riches, ne pourront plus se produire lorsque les chimistes auront adopté une même méthode d'analyse.

L'auteur ne se dissimule pas que cette proposition, déjà émise par d'autres, rencontre bien des obstacles. La plupart des chimistes se refusent à délaisser un procédé auquel ils sont habitués ; tous doivent cependant tomber d'accord sur l'urgence d'une entente, qui seule permettrait d'uniformiser les résultats de l'analyse chimique et d'écarter ainsi la principale objection du praticien à leur intervention dans cette branche d'industrie.

Sous la direction de feu le Professeur von Schroeder, la méthode d'analyse des tannins par la poudre de peau a été soumise dans le laboratoire de l'école de Tharand à un examen très-approfondi, qui a permis d'en mesurer les causes d'erreur et de les écarter. Comme c'est de ce laboratoire que sont sorties la plupart des analyses de tannins publiées, la méthode qu'on y applique actuellement se recommande plus que toute autre à une adoption générale.

Une entente partielle est intervenue déjà entre tous les spécialistes américains. A la suite de l'exposition de Chicago, et, prenant comme base les études de Yocum (2) ils ont décidé d'opérer de la manière suivante :

Dans l'appareil agitateur connu sous le nom de milk-shaker — la description de cet appareil a été reproduite par Procter dans Journ. Soc. Chem. Ind. 13 p. 494, (mai 1894) — « on agite pendant dix minutes 10 grammes de poudre de peau avec 200 centimètres cubes d'eau, filtre et exprime. Sur « 3 grammes de produit humide on dose l'eau ; le reste est ajouté successivement en trois portions à « peu près égales à 150 centimètres cubes de solution tannique ; on agite à chaque fois durant dix minutes, puis on filtre deux fois sur toile et une dernière fois sur papier. On détermine l'extrait sec de « substances non tannantes sur 100 centimètres cubes de liqueur filtrée. On tient compte, pour le calcul, de l'eau introduite par la poudre de peau mouillée (3) ».

On sait que plusieurs auteurs ont préconisé l'extraction du tannin de ses liqueurs par passage sur un filtre garni de poudre de peau. Yocum trouve ce procédé irrégulier et recommande en conséquence le procédé par agitation. Cependant, Weiss estime que le filtre de peau peut rendre de bons services (4) lorsque les extraits tanniques ne sont pas acides. Dans ce dernier cas, il donne aussi la préférence à la méthode par agitation ; mais il procède en même temps à un dosage par pesées (suivant la méthode magnésienne de Simand et Kohnstein) de l'acide de l'extrait sec direct et de l'extrait débarrassé du tannin après évaporation.

Il nous semble que la méthode par agitation, telle que la décrit Yocum, et la méthode de filtrage d'après Weiss, comportent chacune leurs avantages mais aussi leurs défauts. Le procédé de Yocum est avant tout trop long ; d'autre part, le procédé par filtrage, lorsqu'on n'opère pas avec toutes les précautions voulues, conduit à des écarts d'analyse trop grands, provenant surtout de ce que les solutions tanniques ne traversent pas régulièrement la couche filtrante de peau, mais s'y frayent des canaux, d'où absorption incomplète du tannin. Comme Weiss, nous insistons surtout sur l'emploi d'une poudre de peau irréprochable. Cet auteur agite 200 centimètres cubes de solution tannique pendant une heure

---

(1) Voir la Revue précédente. *Monit. scient.*, 1894, p. 675.

(2) Notes on the points of error in the shake method of determining tannin by hide-powder. *The Leather manufacturer*, 1894, p. 120.

(3) *Proceedings of the 11 annual convention of the association of official agricultural chemists.* Washington. Government printing office 1894.

(4) *Der Gerber*, 1895, pp. 51 et 63.

avec 10 grammes de poudre de peau sèche, puis, après filtrage, pendant vingt-quatre heures avec 4 grammes, filtre et évapore un volume donné, par exemple 100 centimètres cubes. Pour chaque poudre de peau nouvelle, on détermine une fois pour toutes la proportion de composés solubles. Weiss fait observer fort justement que l'apport d'eau par la poudre de peau, séchée à l'air, telle qu'il l'emploie, est si faible, qu'il est inutile d'en tenir compte dans le calcul de l'analyse.

Cerych (1) pense obvier à l'inconvénient signalé plus haut du filtre à peau, en composant la couche filtrante avec un mélange de poudre de peau et de pulpe de papier à filtre préparée suivant l'usage des liquoristes. On éviterait ainsi que la liqueur tannante, suivant par capillarité les parois du vase au lieu de traverser la poudre de peau, conservât encore des proportions variables, mais souvent non négligeables de tannin. Au sujet de l'analyse des extraits de bois de chêne, cet auteur confirme les observations de Von Schroeder et Koch sur l'inconvénient d'employer à l'analyse de trop grandes quantités d'extrait, ce qui conduit à faire passer dans l'insoluble une partie souvent assez grande des substances tannantes peu solubles de l'extrait. Enfin, Cerych observe que la température du laboratoire n'est pas sans influence sur le dosage des tannins, et qu'elle doit être inférieure à 20°. A plus haute température, la proportion de l'insoluble diminue, en même temps que la teneur en non-tannins augmente, sans doute parce que la poudre de peau donne d'autant plus de produits solubles que la température est plus élevée (2).

Le Moniteur scientifique a publié in *extenso* l'étude de Harry Snyder sur la méthode de dosage du tannin de Loewenthal. Nous n'en reparlons pas ici (3).

Nous avons également rendu compte des essais de dosage du tannin par les oxydes métalliques, notamment par l'oxyde de mercure de H. Krug (4). Cette méthode n'est pas à l'abri de critiques justifiées, et ne peut certes prétendre à remplacer le procédé à la poudre de peau. (Voir plus loin les études plus récentes de L. Maschke et de Th. Palmer, sur cette question encore si controversée de l'analyse des tannins.)

Outre le tannin, le praticien aurait un grand intérêt à pouvoir déterminer par un procédé simple et suffisamment exact les matières colorantes des substances, extraits tanniques qu'il emploie. Procter et Parker ont proposé à cet effet la méthode colorimétrique et l'emploi du *teintomètre* de Lovibond auquel ils ont apporté divers perfectionnements. On peut faire à cette méthode un reproche de principe, basé sur ce que l'intensité de coloration d'une liqueur, c'est-à-dire la donnée analytique du colorimètre n'est pas en relation directe avec l'intensité de la coloration que cette liqueur peut communiquer à un support quelconque, dans le cas actuel à la peau qu'on tannera avec cet extrait. Tout au plus pourra-t-on comparer colorimétriquement des extraits de mêmes substances tannantes. La détermination directe de la puissance colorante, par teinture de fragments de peau, proposée par les mêmes auteurs, paraît plus recommandable. On tanne avec les extraits à essayer des morceaux de peau de mouton, et l'on compare la nuance des cuirs obtenus. Les morceaux de peau employés à ces essais doivent être déchaulés et lavés à fond pour éviter les taches. On en prépare d'avance un approvisionnement qu'on lave finalement avec une solution à 1 % de phénol et 2 % d'acide borique et conserve dans ce même bain antiseptique. Pour les détails de la méthode, nous ne pouvons que renvoyer à l'original (5).

Procter a publié un important travail sur la détermination qualitative des matières tannantes. Cette classification est basée sur les réactions des extraits avec l'eau de brome, l'acide nitreux, l'alun de fer et d'autres agents chimiques. Ce travail a été reproduit *in extenso* dans ce recueil (6). Nous n'y reviendrons pas ici.

Nous rappellerons au contraire avec quelques détails les intéressantes expériences de Parker et Procter sur l'influence de températures croissantes dans la préparation des extraits de matières tannantes (7). Quelques-uns des tannins les plus employés ont été extraits à fond à des températures variant de 10 en 10 degrés entre 15 et 100° C, et les extraits obtenus ont été examinés au point de vue de leur teneur en tannin et de leur coloration. L'étude a conduit à ce résultat inattendu que la plupart des matériaux tanniques peuvent être épuisés à des températures inférieures à 100°, et que les températures supérieures à ce point de complète extraction détruisent des proportions de plus en plus fortes de tannin. Le tableau suivant récapitule l'ensemble des résultats en valeurs relatives : pour chacune des matières premières examinées, on a posé le maximum trouvé par extraction à une température déterminée égal à 100, et les chiffres figurant en face des autres températures d'essai représentent, en pour cent de ce maximum, les quantités extraites à ces températures :

Température de l'extraction	Ecorces de chêne	Myrobolans	Valonea Trillo	Valonea fruits entiers	Mimosa de Natal	Sumac	Quebracho	Ecorce de Mangrove
15°	61,5	79,2	70,5	64,4	66,3	70,0	35,2	61,6
de 15 à 30°	70,8	83.6	74,4	72,4	90,6	86,7	46,5	76.3
30 à 40	83,3	89,7	85,9	84,4	94,1	91,1	54,4	82,5
40 à 50	85,4	93,1	90,8	94,0	94,4	99,0	69,6	87,7
50 à 60	88,5	96,4	100,0	99,2	95,0	100,0	76,0	96,2
60 à 70	94,8	96,7	98,7	100,0	98,4	93,6	80.2	94,7
70 à 80	95,8	96.9	99,2	98,4	100,0	88,7	88.0	96,7
80 à 90	100,0	97,5	94;4	96,0	96,3	83,3	100,0	100,0
90 à 100	100,0	100,0	93,6	94,4	94,1	81,8	89,9	65,7
décoction de 1/2 heure .	94,8	98,3	90,5	90,4	91,9	74,9	—	—

(1) *Der Gerber*, 1895, p. 241. — (2) La transformation en chondrine ou gélatine des tissus collogènes peut en effet se produire à des températures bien éloignées de l'ébullition de l'eau.— (3) *Monit. scient.*, 1894, p. 114. — (4) *Ibid.*, 1896, p. 705. — (5) Procter et Parker. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1895, n° 2 : A modified form of tintometer or colorimeter; The Estimation and numerical expression of colour in tanning materials. — (6) *Monit. scient.*, 1896, p. 696 — (7) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1895, p. 635.

Il résulte de ces chiffres que, pour plusieurs substances tannantes comme les valonea, le sumac, le mimosa, non-seulement la température d'extraction la plus élevée, l'ébullition de la liqueur, est inutile, mais, bien plus, qu'elle est directement nuisible en provoquant déjà une destruction partielle des tannins et leur dédoublement en composés sans action sur le tissu animal.

L'auteur de cette revue a répété les essais précédents, et les a étendus à certaines autres matières premières. Il en confirme les résultats d'ensemble ; mais il a observé, de plus, que le déchet en substance tannante sous l'influence de températures élevées est dû surtout à la transformation en composés indifférents des tannins les plus solubles. Il résulte de là que si l'on sépare ces tannins du sumac, du valonea, par exemple, par une première extraction à froid, le résidu peut ensuite être extrait au bouillon sans déchet sensible. Ces expériences inédites, dont nous ne pouvons rendre compte dans cette revue, seront publiées ultérieurement.

Les solutions obtenues par Parker et Procter ont été comparées au teintomètre de Lovibond perfectionné (1).

On a constaté que la nuance des extraits croît en général avec la température à laquelle ils ont été obtenus ; mais il y a quelques exceptions à cette règle, et certains matériaux tanniques cèdent plus facilement leurs substances extractives colorantes à froid qu'à chaud. Il ne convient pas, pensons-nous, d'attribuer une valeur trop absolue aux chiffres donnés par Parker et Procter ; car d'une part, les résultats donnés par le teintomètre sont toujours plus ou moins sujets à caution ; d'autre part, il suffit de *traces* de certaines impuretés, de sels métalliques par exemple, sels de fer ou sels à réaction alcaline, pour modifier sensiblement la nuance des extraits tanniques. Or, il n'est pas facile dans la préparation et la manipulation des extraits, d'éviter de telles contaminations.

Un travail analogue au précédent a été publié à la même époque (2) par Eitner sous le titre : « Recherches sur l'extraction de différentes substances tannantes par l'eau sous pression ». — L'auteur a pesé l'extrait sec obtenu à chaque pression, à la température correspondante, et déterminé la teneur de cet extrait en tannin et non-tannin. Les matériaux ont été soumis pendant deux heures, en autoclave, à des températures de

100° — pression ordinaire 1 atmosphère
120°5 — 2 atmosphères
143° — 4 »
158° — 6 »

Les principaux résultats de ces recherches sont consignés dans le tableau suivant. La colonne A indique les quantités d'extrait sec pour 100 parties de substance tannante examinée. La colonne B donne les proportions de tannin, la colonne C les proportions de non-tannins par rapport à la même unité.

Nature de la substance tannante	A Extrait °/₀ Pression en atmosphères				B Substance tannique pression en atmosphères				C Non tannin Pression en atmosphères			
	1	2	4	6	1	2	4	6	1	2	4	6
Ecorce de jeunes pins	29,06 <	32,76 >	31.54 >	30,72	16,24	12,92	8,58	6,49	12,82	19,82	22,96	24,23
Ecorce de chêne .	22,14 <	23,79 <	23,88 <	24,04	11,07	7,99	5,62	3,22	13,07	15,80	13,26	20,82
» de cajota .	40,54 <	41,41 >	33,14 >	26,38	21,45	21,45	11,41	2,27	18,79	20,06	21,73	24,11
» de mimosa	42,10 <	45,00 >	43,52 >	41.33	31 61	30,75	29,98	26,60	10,49	13,54	14,25	14,73
» d'Hemlock	13,70 <	14,07 >	13,73 >	12,70	9,30	8,34	4,50	2,13	4,40	5,73	8,20	11,60
» de saules.	9,16 <	14,95 <	17,49 <	19,39	4,80	3,16	1,59	1,59	6,00	10,15	15,90	17,80
Myrobolans . .	41.73 <	44,19 <	45,88 >	44,12	25,02	23,02	14,52	12,49	16,72	21,17	31,46	31,63
Algarobille . . .	68,62 >	63,06	49,25	48.85	36,44	24,04	8,37	8.47	32,18	39,04	40,88	40,38
Dividivi. . . .	69,40 <	64,72 .	55,90	46,56	45.12	33,14	18,08	14.93	24.28	31,58	37,26	31,63
Valonea. . . .	49,23 >	50,70	47,79	41,45	29,97	27.28	24,78	18,92	19,26	23,42	23,41	22,53
Galles	45.24 <	43,87	41,43	35,90	29,32	27,08	23,78	17,73	15,92	16,78	17.65	18,25
Sumac	43.38 <	52,33	51,10	47,48	22,85	22,70	11,27	8,87	20,53	29,63	39.83	39,61
Bois de chêne. .	9,76 <	10,96	23,60	24,81	6,44	6,50	5,52	2,57	3,32	4,46	18,08	22,34
Bois de quebracho.	23,91 <	24,38	25,39	26,23	21,05	21.50	18,42	13.60	2,86	2,88	6,96	12,63
Tannin	100,12 <	100,59	100,16	92,79	94,76	85,55	63,49	39,14	5,46	15,04	36,67	53,05

Les richesses en extrait qui croissent de 0 à 2 atmosphères, à deux exceptions près, décroissent ensuite pour la plupart ou se maintiennent entre 2 et 4 pour tomber beaucoup, en général, entre 4 et 6 atmosphères.

Si quelques matières premières donnent une augmentation d'extrait, on voit d'après la colonne B que, dans tous ces extraits, le passage de la température de 100° à celle de 121° (2 atmosphères) a diminué la proportion de tannin à l'avantage de la proportion de matières extractives inutiles. Les tannins des écorces de cajota, de mimosa, de bois de chêne et de quebracho ont le moins souffert à ce traitement ; ceux de l'algarobille, du dividivi, des myrobolans et la plupart des autres ont subi un déchet énorme.

Les chiffres de la colonne C vont toujours en croissant, d'une part en raison de la transformation partielle du tannin en substances inertes, d'autre part en suite de l'hydratation de substances par elles-mêmes insolubles.

(1) Voir plus haut. — (2) *Der Gerber* 1895, p. 145.

La question nous semble donc réglée pour l'avenir : si les extractions sous pression donnent des extraits à poids spécifique plus élevé, par conséquent en apparence plus riches, c'est là un leurre, car ils contiennent une moindre proportion de substances utiles ; il y a déchet absolu de tannin. Seul le bois de quebracho supporterait peut-être avec avantage une extraction à une température supérieure à 100° C. ; mais, pour tous les autres tannins étudiés par Eitner, cette pratique est nuisible, et d'ailleurs tout à fait sans objet puisqu'on arrive à l'extraction totale à 100° et même dans certains cas au-dessous de cette température, comme le montrent les essais de Parker et Procter dont nous avons rendu compte plus haut.

Un praticien, ayant signalé à Maschke le fait singulier que des extraits tanniques exposés au grand froid avaient donné ensuite de mauvais résultats en tannerie, a institué quelques expériences pour vérifier cette assertion. L'auteur s'est adressé d'abord aux extraits liquides de quebracho et de bois de chêne qui comptent parmi les plus employés. Il a pu maintenir ces liquides pendant plusieurs jours à des températures de — 10 à — 11° C. sans observer trace d'altération ; mais, en portant le froid à — 17° il a constaté un déchet en substance tannante et une augmentation correspondante des non-tannins ; avec l'extrait de quebracho la proportion de substances insolubles avait aussi sensiblement augmenté. Ces résultats sont curieux, et Maschke se propose de les compléter et d'étendre ses observations à d'autres extraits et aux matériaux tanniques eux-mêmes.

NOUVELLES SUBSTANCES TANNIQUES

On importe depuis deux ans sur les marchés européens des écorces de mimosa sud-africaines provenant surtout de Natal et du Transvaal. Ces écorces donnent par extraction à température moyenne de 50-60° C. de belles liqueurs sans fond rouge ; la matière colorante ne se dissout abondamment que si l'on extrait au bouillon. La teneur du mimosa d'Afrique en tannins est analogue à celle des mimosa de provenance australienne, les seuls importés jusqu'en ces dernières années. Il paraît que de grands espaces ont été plantés au sud de l'Afrique avec l'acacia qui fournit cette riche écorce.

Eitner, à qui nous devons ces renseignements, a examiné aussi des écorces de mimosa de Californie et d'autres de l'île de Java. Les premières sont employées par les tanneurs américains ; les autres paraissent peu intéressantes en raison de leur faible teneur en tannins qui ne dépasse pas 12 à 13 %.

Le même auteur signale une fabrification du Trillo ou Drilo. Cette substance est formée des écailles de la cupule de vallonnée (ou valonea (1)). On y rencontre fréquemment des déchets de vallonnée ou même de glands grossièrement moulus à la dimension approchée des écailles de vallonnée. La teneur en tannin des produits ainsi fraudés est sensiblement inférieure à celle du Trillo (25-30 % au lieu de 35 à 45 %). Un dosage du tannin est donc indispensable pour l'achat de ce produit.

On rencontre depuis peu sur le marché allemand des écorces de chêne de Bosnie ; elles sont en général plus riches en tannin que les écorces de Hongrie, se pulvérisent plus aisément que ces dernières, s'extraient bien et donnent de bons résultats en tannerie.

De plusieurs côtés on a soumis à l'examen de M. Eitner (2) un extrait tannique préparé avec les déchets d'une fabrique alsacienne de parquets et de bois moulurés. On prétend qu'il est obtenu principalement avec un bois des Indes. Eitner a trouvé cet extrait chargé de beaucoup de débris ligneux ; il y a dosé de 30 à 43 % de tannin et une certaine proportion de catéchine qu'il ne considère pas comme un tannin, bien que ce phénol soit fixé par la peau. Cette manière de voir est contestable ; jusqu'ici on s'est accordé à regarder comme tannin toutes les substances que le tissu animal est capable d'absorber et de fixer. La catéchine étant de ce nombre, nous ne voyons pas pourquoi l'auteur l'écarte arbitrairement du total des tannins dosés dans cet extrait (3).

Les brevets de Mitscherlich, concernant la préparation d'extraits riches en substances tanniques au moyen des lessives résiduelles de la cellulose sulfitique, ont éveillé au début quelque intérêt. Eitner dit avoir reçu plusieurs fois à l'examen, depuis deux ans, des extraits dont l'origine n'était jamais indiquée, mais qu'il a reconnus à certains caractères communs comme produits du procédé Mitscherlich. Ces extraits donnent avec l'eau des liqueurs limpides ; ils sentent fortement l'acide acétique. Voici le résultat d'une analyse :

Substance absorbable par la peau	23,85
Substance organique non absorbable	15,54
Acide sulfurique libre	0,24
Acide acétique libre	5,58
Cendres	1,26
Insoluble	0,00
Eau	53,53
	100,00

L'acide acétique est ajouté à l'extrait pour la clarification et pour éclaircir la couleur. Aux essais de tannage on a constaté que les peaux se gonflent, se colorent peu à peu jusqu'au cœur ; mais elles ne prennent pas la main du cuir et, après dessication, ne ressemblent plus à de la peau sans avoir pris pour cela les apparences du cuir. On voit que certaines substances peuvent être absorbées par la peau sans agir cependant comme le tannin. Eitner conclut de ses essais que les extraits de Mitscherlich ne peuvent rendre aucun service en tannerie soit isolément, soit associés à des extraits tanniques

Un nouveau produit tannique, l'extrait de palmetto, a été décrit par Schnizer (4). On le prépare avec les feuilles d'une variété de palmier qui croît dans les états du Sud de l'Union américaine, connue sous le nom de « Saege-palmetto » (palmier-sauge ?). Ces feuilles sont contusées et extraites sur place à l'eau chaude. L'extrait est employé directement pour le tannage, ou évaporé à consistance convenable pour l'expédition. Les feuilles épuisées sont employées à la fabrication d'une excellente pâte à papier.

(1) Gland du quercus aegylops. — (2) *Der Gerber*, 1895, p. 109.
(3) Définition trop générale et dont l'alinéa suivant montre l'imprécision. — (4) *Chem. Ztg.*, 1895, p. 167.

On prétend que les feuilles fraîches contiennent de 11,5 à 12 % de tannin, et qu'elles valent environ 2 fr. 50 les 100 kilos dans un port de la région. Dans ces conditions, il ne semble pas qu'elles puissent devenir un article d'exportation ; mais leur traitement sur place peut devenir industriel, et fournir des extraits marchands. Schnizer rapporte que le cuir tanné à l'extrait de Palmetto est comparable à celui préparé au tan et tout aussi durable.

L'emploi du gland d'aune comme matière tannante a fait l'objet de plusieurs communications de Klemp. D'après cet auteur, on se sert de ce tannin à Siebenburgen pour préparer les cuirs noirs, genre Cordoue, suivant un procédé qu'il décrit en détail (1). L'application au cuir noir est indiquée par la coloration foncée des extraits. La noix ou gland d'aune contiendrait de 13 à 16 % de substance tannante.

MÉTHODES DE TANNERIE ET PRODUITS EMPLOYÉS AUTRES QUE LES TANNINS

Les procédés usuels de tannerie employés aux Etats-Unis d'Amérique ont été décrits par Andreasch (2) en une série d'articles fort intéressants. Le même spécialiste a publié des études documentées sur les fermentations des extraits tanniques et les micro-organismes qui les provoquent (3).

On sait que l'on a introduit récemment le sulfate d'alumine comme substitut de l'alun en mégisserie. Les résultats sont excellents, à condition d'opérer avec un sulfate exempt de toute trace d'acide libre. D'après Schreiber, il est facile de déterminer l'acide en excès du sulfate d'aluminium en titrant à la soude déci-normale avec une solution alcoolique d'hématoxyline comme indicateur. Le virage de la couleur du jaune au bleu est net et franc.

Il a été publié plusieurs travaux sur les corps gras employés, soit comme agents de tannage, soit pour assouplir les cuirs ordinaires.

Weiss (4) décrit un perfectionnement au dosage de l'eau dans le dégras. Il se peut que son procédé donne des résultats plus précis que la méthode usuelle ; mais cet avantage, négligeable dans la pratique, est racheté par de telles complications et pertes de temps, qu'il nous semble que cette nouvelle méthode d'analyse n'a point sa raison d'être. Il n'en est pas de même du perfectionnement que le même auteur apporte au dosage des huiles minérales dans le dégras. La difficulté de ce dosage résulte de la présence concomitante dans la plupart des dégras de graisse de laine, dont la partie non saponifiable se retrouve avec les hydrocarbures minéraux dans l'extrait éthéré. Weiss évite cet inconvénient en procédant de la manière suivante : On pèse environ 10 grammes de dégras que l'on sèche et dissout dans l'éther. On filtre, si besoin, et traite la liqueur éthérée, dans une capsule en verre ou dans un bécherglas par 10 centimètres cubes d'alcool à 95 %. S'il se produit un trouble dû à la séparation de cholestérine, on le redissout en ajoutant de l'éther. On ajoute alors un fragment de 0,5 à 1 gramme de sodium métallique, couvre avec un verre de montre et abandonne la liqueur à elle-même jusqu'à la fin du dégagement d'hydrogène. On chasse les solvants, éther et alcool à une douce chaleur, sèche bien et reprend le résidu par l'éther de pétrole dans un extracteur de Soxhlet. L'éther de pétrole est débarrassé par agitation avec de l'alcool dilué des traces de savons qu'il a pu dissoudre. On le sèche, évapore dans un vase taré et pèse le résidu d'huile minérale.

Sous le nom de Corroïne, on vante beaucoup dans les journaux spéciaux un substitut du dégras que les prospectus disent composé de 95 % de graisse pure et de 5 % d'eau sans autres matières d'aucune sorte. Eitner qui a fait l'analyse de ce produit y a trouvé :

Eau	8 %	environ.
Graisse de laine	60 %	»
Huile minérale légère	30 %	»

Assurément ces produits ne peuvent avoir d'action nuisible sur le cuir ; bien mieux, ils peuvent lui communiquer des propriétés tout à fait avantageuses. Il nous semble pourtant utile de protester contre des réclames du genre de celles que l'on fait autour de la corroïne, attendu qu'on peut acheter les constituants de cette composition à meilleur compte qu'ils ne ressortent dans le mélange (5).

Eitner attire l'attention des intéressés (6) sur une substance qui peut rendre des services pour graisser les cuirs ; c'est le gras ou suif de poisson, graisse solide ou demi-solide provenant de la filtration des huiles de foies de poissons (baleine, dauphins, harengs, sardines, huiles de foies du Japon). Pour l'emploi, le choix de la sorte d'animal d'où provient la graisse n'est pas indifférent. Le gras de baleine est directement utilisable ; mais d'autres sortes, notamment le gras du Japon, celui du hareng, contiennent des composés poisseux, sans doute de nature résineuse, qui rendent l'absorption par la peau plus difficile et irrégulière. Pour obvier à cet inconvénient, on raffine maintenant le suif de poisson qui s'emploie alors sans difficulté, à l'exemple des graisses animales habituelles, suif de bœuf par exemple, coûte moins, donne au cuir une excellente main et une couleur claire, en laissant un résidu (graisse de refus) très faible.

Schweitzer et Lungwitz (7) ont trouvé comme indices caractéristiques de l'huile de baleine dont ils ont examiné divers échantillons :

Indice d'iode	de 120 à 130.
Indice de saponification	de 190 à 200.
Densité	de 0,921 à 0,923.
Point de fusion	inférieur à 20°C.

Vedroedi (8) ayant reçu d'une tannerie une huile de poisson, dont on ne pouvait tirer parti parce

(1) *Deutsche Gerberzeitung*, 1895, nos 108 et 110. — (2) *Der Gerber*, 1895, pp. 86, 89, 111, 123 et 135.
(3) *Ibid.*, 1895, pp. 193, 205, 220, 230, 254, 267, 279 et 1896, pp. 3, 15, 27. — (4) *Ibid.*, 1894, p. 122.
(5) Voilà un argument difficile à comprendre. Il y a des légions de produits fabriqués par simple mélange qui nécessairement se vendent au-delà de la valeur totale des constituants.
(6) *Der Gerber*, 1894, p. 121. — (7) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 14, p. 130. — (8) *Chem. Ztg.*, 1895, p. 600.

qu'elle n'assouplissait pas le cuir, y reconnut la proportion inusitée de 27,8 % de substance non saponifiable. Pour comparaison, il examina un grand nombre d'huiles de foies de diverses provenances, et il conclut de ses recherches : « que toutes les huiles de poissons » même celles qui sont exclusivement vendues pour l'usage médical, contiennent des acides libres et des résines (des composés non saponifiables) ; ces composés ne se trouvent qu'en faible proportion dans les sortes les plus pures ; mais on peut en trouver des quantités énormes (Vedroedi a trouvé 51,3, 49,4 et jusqu'à 82, 0 % de graisse non saponifiable dans des huiles de poisson) dans certaines sortes commerciales. L'auteur propose de considérer comme falsifiées toutes huiles de poisson contenant plus de 15 % d'acide libre et 3 à 4 % de non-saponifiable. Il est à peu près d'accord en cela avec les chiffres extrêmes admis par d'autres auteurs comme Fahrion et Schmitz Dumont.

Ce dernier a publié une nouvelle étude sur l'analyse des graisses pour cuirs (1). Il décrit les méthodes qu'il emploie pour l'analyse des corps gras de toutes provenances : suif de bœuf, de mouton, de cheval, graisse de laine, graisses végétales, huiles ou graisses de poissons, dégras, huiles de résine, huiles minérales, etc. Il remarque que beaucoup de dégras français, qui passent pour les meilleurs, sont aujourd'hui additionnés d'huile minérale ou de graisse de laine.

L'emploi de la graisse de laine dans l'industrie des cuirs a pris de plus en plus d'extension depuis qu'on est arrivé à la purifier économiquement. La graisse de laine épurée se distingue du produit brut tout d'abord par sa nuance plus claire, par son odeur moins forte et par l'absence presque complète d'acides gras libres. A tous ces titres elle est devenue précieuse pour nourrir et assouplir les cuirs.

Divers procédés ont été proposés pour épurer cette substance. Busse traite la graisse brute du suint par une quantité d'alcali suffisante pour en fixer les acides libres et sépare ensuite les graisses et la cholestérine au moyen de l'éther acétique. Pour l'analyse des lanolines on consultera avec fruit les mémoires de Cochenhausen et Herbig (2).

Le tannage au chrome prend de plus en plus d'extension en raison de sa rapidité et des produits vraiment excellents qu'il fournit. Paal et Procter (3) ont étudié la composition la plus avantageuse des bains à employer pour le tannage au chrome suivant Schultz (procédé des deux bains). Nous ne pouvons résumer ici cet important travail que nous signalons aux intéressés.

Préparation des peaux pour le tannage. — Pour éviter que les peaux subissent un commencement de pourriture dans les pelains, Eitner recommande de ne pas travailler trop longtemps avec le même bain, de s'en servir au plus trois fois, en élevant à chaque reprise sa teneur en chaux, et de raccourcir en proportion le temps d'immersion des peaux. Ainsi, celles-ci demeureront moins longtemps dans un pelain remonté en chaux servant pour la troisième fois que dans un bain neuf. On évite ainsi les pertes de substance, les déchets de poids, dont le même auteur a exactement mesuré l'importance dans des bains de pelanage neufs ou ayant déjà servi (4). Il a employé, à cette fin, une peau de bœuf dont il a traité à chaque fois un quartier :

1° Par un pelain à la chaux fraîchement monté.
2° Par un pelain à la chaux frais, additionné de sulfure de sodium.
3° Par un pelain à la chaux ayant déjà servi.
4° Par un pelain à la chaux ayant déjà servi et remonté au sulfure de sodium.

Dans les bains employés, l'auteur a dosé après épilage :

a) La substance animale combinée à la chaux — par précipitation au moyen d'acide carbonique.
b) La substance animale soluble, non combinée — par précipitation acétique.
c) Les peptones résultant des transformations plus avancées de la peau, soit d'après Hopkins par précipitation de peptonates de mercure, soit d'après sa propre méthode, par précipitation au moyen d'acide hypochloreux. Les résultats de ce travail sont condensés dans le tableau suivant :

Substance dissoute pour 1 litre de bain de pelanage	Bain n° 1	Bain n° 2	Bain n° 3	Bain n° 4
Substance *a*	1.068	0,852	0,868	0,928
» *b*	0.324	0,172	1,318	1,198
» *c*	2.370	1,816	3.356	3.004
Total	3,762	2,840	5,542	5,130
Substance totale dissoute, exprimée en pour cent de la peau sèche.	2,35 %	1,75 %	4,33 %	3,83 %
Substance totale dissoute dans une seconde expérience avec les mêmes bains	4,30 %	2,96 %	8,29 %	5,03 %

Observons que les quartiers de peaux immergés dans les pelains se sont trouvés prêts pour l'épilage après des temps variables. Le poil s'est séparé après moins de temps dans les bains additionnés de sulfure de sodium, et à ce bénéfice de temps s'ajoute celui de moindres pertes de substance. Celles-ci peuvent être réduites avec une conduite rationnelle du pelanage ; elles ne deviennent importantes que si l'action des ferments devient trop active dans les pelains et que l'immersion est prolongée au-delà du temps utile pour l'épilage. Bien entendu, pour les cuirs fins, la perte au pelanage est toujours plus importante en raison des bains prolongés qu'on est obligé de leur donner. Le déchet de substance pour des peaux de veau a été trouvé dans des essais analogues aux précédents de 15,5 % à 17,6 %.

(1) *Dinglers P. J.* 1895, pp. 210 233 et 259.
(2) *Ding. Polyt. J.*, 1895, *vol. 297*, pp 135 et 160, *vol. 298*, p. 118 et 1896, *vol. 299*, pp. 233, 256 et 257.
(3) *J. Soc. Chem. Ind.*, 1895, n° 3. — (4) *Der Gerber*, 1895, pp. 157 et 169.

Au premier abord, les pertes constatées dans ces expériences d'Eitner paraissent énormes ; mais il faut considérer que la partie de la peau qui donne le cuir n'est pas seule à abandonner de sa substance au pelain, et que l'épiderme et le chorion ont dû fournir une bonne part des matières azotées qu'Eitner a dosées dans ses bains. Il est probable que si l'on pouvait déterminer les substances dissoutes aux dépens du cuir seul, on arriverait à des chiffres sensiblement inférieurs.

Pour activer l'action des bains et abréger la durée du pelanage, diverses maisons ont breveté des dispositifs ou machines permettant d'agiter continuellement ou de temps à autre les pelains. Nous citerons notamment les appareils de Diehl (1) et de Thomann (2). Les cuirs légers paraissent supporter sans dommage d'être ainsi agités dans les bains ; mais il n'en est pas de même des cuirs forts pour semelles ou courroies qui deviennent moins compacts et perdent de leurs qualités.

On a proposé de divers côtés de nouveaux agents pour purger et gonfler le cuiret. Hauff préconise l'emploi des acides phénolsulfoniques (3), crésolsulfoniques ou de leurs mélanges. Ces produits, qui se trouvent dans le commerce sous le nom d' « *anticalcium* », ont l'avantage, en même temps qu'ils déchaulent et gonflent la peau, d'agir comme antiseptiques.

Schmelzer et Aschmann (4) emploient dans le même but les acides glycérine-éthylsulfurique, glycérine-méthylsulfurique ou leur mélange. Ces préparations, vendues sous le nom d'acide malattique (ou malattinique), gonflent très rapidement les cuirs ordinaires et arrivent même à gonfler et purger en peu de temps les cuirets les plus résistants aux procédés connus.

Jusqu'ici les nombreuses préparations destinées à remplacer les excréments de chien, de poulet ou la colombine pour le déchaulage, n'ont donné que de médiocres résultats ; Popp et Becker (5) ont étudié de plus près l'action des excréments et reconnu qu'elle n'est pas purement d'ordre chimique ; plusieurs bactéries interviennent dans l'opération et, en déterminant le rôle de chacune d'elles, les auteurs ont pu distinguer trois espèces favorables qui se distinguent par leur résistance aux milieux non-neutres, soit alcalins, soit encore mieux acides. Ils ont réussi à obtenir des cultures de ces bactéries utiles, et pensent, au moyen de bouillons appropriés ensemencés avec ces cultures, arriver à remplacer le déchaulage par les excréments. La tentative est ingénieuse ; mais jusqu'ici rien n'a été publié qui permette de se faire une opinion sur sa valeur pratique.

Fabrication du cuir. Tannage proprement dit. — Dans toutes les industries modernes on se préoccupe d'aboutir à un produit donné en un minimum de temps. Cette tendance n'est, pensons-nous, en aucune branche d'industrie aussi marquée que dans la tannerie. C'est là une conséquence forcée des longs délais de fabrication des cuirs dont usaient les méthodes traditionnelles. Chaque saison voit naître de nouveaux procédés permettant de tanner, non plus comme autrefois dans l'espace de plusieurs années, mais en peu de semaines, voir en quelques jours ou quelques heures.

Le procédé rapide qui éveille le plus d'intérêt en ce moment dans le cercle des spécialistes est celui des frères Durio de Milan, connu sous le nom de « procédé rapide velocitan ». Il consiste essentiellement à soumettre les peaux préparées suivant l'habitude, gonflées, écharnées, épilées, etc., à l'action de solutions tanniques très concentrées, dont la densité est environ huit fois plus forte que celle des liqueurs communément usitées Ce tannage s'opère dans un tambour tournant (6), et le bain est maintenu durant toute l'opération au même degré, soit environ 8° B. Lorsque les opérations sont bien conduites, on arrive à tanner à fond les peaux légères, agneau, chevreau, en 2 à 4 heures, et les plus épaisses peaux de bœufs en 20 à 36 heures.

Le procédé Durio est déjà pratiqué actuellement par plusieurs grands établissements de tous pays, et les produits qu'il fournit se distinguent avantageusement, au point de vue couleur, coupe, main de cuir, de ceux obtenus par d'autres procédés rapides. Sans doute, ce procédé prendrait une plus rapide extension si le prix des appareils et les frais élevés de licence pour chaque tambour, n'en rendaient les bénéfices à peu près illusoires.

L'étude chimique des cuirs Durio a conduit à un résultat inattendu. En raison de la concentration des bains employés, on pouvait présumer que les cuirs donneraient à l'analyse une perte par lavage plus forte que celle des cuirs ordinaires. Or, d'après Eitner (7), et d'après les analyses faites au laboratoire de l'Ecole de tannerie allemande, c'est précisément l'inverse qui a lieu. Les cuirs Durio contiennent moins de parties solubles que les cuirs forts des provinces Rhénanes. Eitner observe, de plus, que le poids spécifique des cuirs Durio est plus élevé que celui des autres sortes de cuir, ce qu'il explique par de moindres pertes de substance durant le tannage rapide. Cette explication nous semble pour le moins insuffisante. Les apprêts que reçoivent les cuirs Durio, par martelage ou calandrage, sont sans doute la cause véritable de leur plus grande densité, et le fait que les cuirs préparés par Eitner suivant les prescriptions de l'inventeur offraient des densités normales, nous semble une preuve à l'appui de notre manière de voir.

Le procédé rapide préconisé en Angleterre par Evans, sous le nom de « The Economic » repose également sur l'emploi de bains tanniques concentrés et maintenus en continuelle agitation. On prétend que les cuirs obtenus sont aussi de bonne qualité. Jusqu'ici on ne possède en Allemagne aucun renseignement précis à cet égard (8).

On a beaucoup parlé, il y a deux ans environ, d'un procédé de tannage rapide, dit « *instantané* » dû à Kornacher et breveté par lui et par la maison Diesel et Weise (9).

(1) Br. allemand, n° 76920. — (2) Id. n° 81305. — (3) Brevets du *Moniteur Scientifique*, 1895, p. 237.
(4) *Ibid*, 1896, p. 88. — (5) Brevets du *Moniteur*, 1896, p. 148.
(6) Voir brevets du *Moniteur Scientifique*, 1895, p. 73. — (7) *Der Gerber*, 1895, p. 181.
(8) D'après le résumé du brevet Evans que nous avons publié, année 1896, p. 64, ce n'est pas en suite d'opérations mécaniques que le tannage est abrégé dans ce procédé ; la durée du tannage proprement dite est réduite par l'emploi de bain de borax ou d'acide borique précédant la mise en tannin.
(9) Voir brevets du *Moniteur Scientifique*, 1895, pp. 181 et 189.

Ce procédé devait tanner en quelques jours les peaux les plus épaisses ; mais il n'a pas, en réalité, tenu ses promesses. Voici en quoi il consiste : Les peaux, chaulées et gonflées un peu plus fortement que d'habitude, sont travaillées d'abord avec des jus de tannée faibles, dans le double but de raffermir la fleur pour lui permettre de résister aux traitements ultérieurs et d'éliminer les parcelles de chaux qu'elles peuvent contenir encore. La peau, ainsi *teinte*, est graissée ou traitée par les bains minéraux habituels, séchée et étirée. Ces manipulations préparent la peau à l'action des tannins, de telle sorte qu'en les passant dans les bains à 3-5° B, que l'on remonte de temps à autre, elles se tannent en autant d'heures ou de jours qu'il faut par les procédés anciens de semaines ou de mois.

Il faut observer que la description des brevets ne fait pas mention des préparations de la *teinture* en bain faible, qui dure au moins une quinzaine de jours. Le produit, à ce moment, est déjà presque du cuir, et les bains concentrés dans lesquels on le passe, c'est-à-dire l'opération même dénommée « tannage instantané » n'est qu'un complément, achevant de saturer le cuir, de lui donner du poids et les apparences normales. Le brevet parle, il est vrai, de mordançage minéral d'après les méthodes ordinaires ; on pourrait croire, d'après cela, qu'il s'agit du passage en alun et sel marin ; en réalité, ce n'est pas ainsi qu'opèrent les inventeurs : les peaux *teintes* sont soumises à un véritable tannage combiné au chrome et à l'alun. Quelques fabriques allemandes et suédoises ont adopté le procédé de Kornacher. Il convient d'attendre encore avant de se prononcer sur sa valeur.

Tout récemment, un nouveau procédé de tannage des peaux et pelleteries a été breveté en Allemagne (D. R. P., n° 86609), par Thomas Henry, Lee Bake et Henry Alfred Leverett. Il consiste essentiellement à injecter par intervalle, à travers la liqueur tannante où sont plongées les peaux, un gaz contenant de l'hydrogène arsénié. Le tannage serait hâté par là, et donnerait des produits de qualité meilleure. Le gaz hydro arsénié est obtenu par l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur le fer ou le zinc, et la teneur des réactifs courants en arsenic est dite suffisante pour former l'hydrogène arsénié nécessaire (?). Ce procédé n'a pas encore reçu, que nous sachions, la sanction de la pratique. Au premier abord, il est difficile d'attribuer à l'hydrogène arsénié, en doses aussi minimes que celles qu'indiquent les inventeurs, traversant à l'état d'extrême dilution dans l'hydrogène la liqueur tannante, une action quelconque sur la formation du cuir. A cette objection de principe se joindront, pour le praticien, des considérations économiques, le coût des appareils, le danger d'explosions toujours possibles lorsqu'on produit des mélanges d'hydrogène et d'air.

Les différents procédés de tannage électrique, dont on attendait aux débuts les meilleurs résultats, n'ont pas tenu leurs promesses. On s'accorde maintenant à reconnaître que le courant électrique, de quelque façon qu'on l'applique à la tannerie, ne hâte pas sensiblement l'absorption des tannins. Cette constatation résulte surtout des travaux d'Eitner, qui conclut de ses expériences que le courant favorise la diffusion du tannin dans ses liqueurs lorsqu'aucun écran n'est interposé entre les rhéophores. Les diaphragmes, même la peau, ralentissent beaucoup le phénomène, si bien que les différences de diffusion, avec ou sans courant, sont extrêmement faibles. On s'explique ainsi que l'électricité n'active qu'insensiblement les phénomènes de diffusion durant l'immersion des peaux dans les liqueurs tanniques, c'est-à-dire le tannage. Le même auteur établit expérimentalement que le courant n'exerce aucune action dynamique, qu'il n'*ouvre pas* les pores de la peau, comme le supposent gratuitement quelques praticiens intéressés, qu'enfin l'hydrolyse électrolytique décompose sans utilité une partie du tannin, variable avec la nature de ce dernier, la concentration, la température, etc. La proportion de tannin décomposé peut aller jusqu'aux 2/3 du tannin total.

Ainsi les expériences d'Eitner infirment toutes les assertions sur lesquelles se basent les promoteurs du tannage électrique.

L'un d'eux, Foelsing, auteur breveté d'un semblable procédé qui paraît abandonné, s'est cependant attaché à perfectionner le tannage électrique d'autres inventeurs. Il suspend les peaux dans un bac où circule, sous l'action d'une pompe, la liqueur tannante, traversée en même temps par un courant continu. Les plus épaisses peaux de bœuf ne demanderaient pas, par ce système, plus de 6 jours pour être à point. Il est difficile de faire le décompte de la part qui revient, dans ce résultat, à l'action du courant et à celle de la circulation méthodique du bain.

Le tannage au chrome paraît s'étendre. En Amérique, Schultz, d'une part, Dennis, de l'autre, ont proposé et breveté des variantes au procédé initial de Heinzerling.

Le premier passe les peaux d'abord dans une solution de bichromate additionnée d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire dans un bain contenant de l'acide chromique libre ; il réduit ensuite dans un bain d'hyposulfite (ou de sulfite) légèrement acidulé. L'oxyde résultant de cette réduction agit comme tannin. Ce procédé est connu sous le nom de procédé à bain double ou procédé de réduction.

Dans le procédé de Dennis, on emploie un oxychlorure de chrome-chlorure de sodium, préparé en partant de l'alun ou de l'hydrate de chrome. Ce sel agit directement comme tannin, et en un seul bain ; de là le nom de procédé à bain unique. La solution spéciale de Dennis est fabriquée par la « Martin Dennis Chrome Tannage Cy » et vendue sous le nom de *Tanoline*.

Le procédé à double bain est plus rapide que l'autre ; mais il exige plus de surveillance. Les deux systèmes fournissent de bons cuirs qu'on trouve dans le commerce sous divers noms de fantaisie : corine, groïscine, dixine, etc.

Le cuir chromé est très résistant à l'humidité et fournit de bonnes semelles de fatigue. On l'emploie aussi beaucoup pour courroies de transmission.

Heinzerling, dont le premier procédé n'a pas donné les résultats favorables qu'on en attendait, a breveté en Amérique un nouveau procédé de tannage au chrome. Il a cherché à éliminer les causes de l'infériorité reprochée au cuir traité suivant ses premières méthodes (défaut de résistance à l'eau, faible poids), en employant comme bain tannique une solution de chromate de chrome, de monosulfate-bichromate de chrome ou de sulfate-chromate de chrome basique. Les peaux préparées, écharnées, épilées, déchaulées, lavées, etc., sont mises à macérer dans des bains faibles à 0,25 — 0,50 % de l'un des

sels précités ; on renforce peu à peu le bain jusqu'à la fin du tannage qui dure, suivant l'épaisseur et la nature des peaux, de quelques jours à quelques semaines, de 5 à 8 semaines pour les cuirs à semelles les plus épais. Pour donner à ces produits une belle couleur et du poids, Heinzerling les passe, après tannage, dans des solutions métalliques, comme chlorure ou sulfate de chrome, hyposulfite d'aluminium, de chrome, de zinc, ou autres analogues.

Signalons encore un procédé de tannage au chrome breveté par Amend (brevet américain 542971) qui emploie, comme Schultz, deux bains : l'un d'acide chromique, l'autre contenant une amine aromatique ou un sel d'amine aromatique, de préférence le chlorhydrate d'aniline.

Compositions pour imperméabiliser les cuirs. — Pour rendre le cuir plus hydrofuge sans lui rien enlever de son élasticité, Alexander (br. allemand 78055) les vernit au pinceau avec une composition de :

Colophane	2 parties
Vernis à l'huile de lin	1 »
Essence de térébenthine	2 »
Benzine	2 »

L'emploi de cette composition pour les courroies en cuir rend inutile toute application de matière adhésive (résine). Les semelles ainsi préparées font un usage beaucoup plus long qu'à l'habitude.

Une composition analogue a été brevetée en Suède par Backe :

Résine	12 parties
Graisse	8 »
Térébenthine	0,3.

On applique à chaud. Ces recettes n'offrent rien de vraiment nouveau et de semblables compositions sont depuis longtemps employées pour imprégner le cuir, le rendre moins altérable à l'humidité et augmenter sa durée.

Méthodes d'essai des cuirs et de leur composition. — Pour doser dans un cuir l'acide sulfurique libre à côté de l'acide sulfurique total, Balland et Maljean (1) imprègnent un échantillon pesé du cuir à examiner avec une lessive au $\frac{1}{100}$ de carbonate de soude, sèchent, calcinent, reprennent les cendres par l'acide nitrique et dosent l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum. Un second échantillon est calciné directement et l'on dose comme ci-dessus l'acide sulfurique des cendres. Les auteurs admettent que le premier dosage donne l'acide sulfurique total, le second l'acide combiné seul et, par suite, la différence entre les deux dosages correspond à la proportion d'acide libre.

Jean conteste la valeur de cette méthode (2). Il préfère extraire le cuir, desséché et râpé, à l'alcool absolu dans un extracteur Soxhlet. Il ajoute au solvant un peu de soude ou de potasse pour fixer l'acide et dose à l'habitude, par le sulfate de baryum, l'acide sulfurique de l'extrait alcalin.

Von Schroeder et Paessler ont étudié les cuirs chamoisés, et appliqué à ceux-ci la méthode d'analyse qu'ils ont instituée il y a quelques années pour les cuirs ordinaires. Rappelons qu'en s'appuyant sur un grand nombre d'essais et d'analyses, ces auteurs ont admis que la substance sèche de toutes les peaux, défalcation faite des graisses et des cendres, contient une proportion d'azote à peu près constante, variable dans une faible mesure avec la nature de la peau. Ils ont groupé les peaux en trois catégories, à teneur en azote assez constante dans chacune pour qu'on puisse, sur le dosage d'azote, calculer sans erreur sensible la substance peau d'un échantillon donné.

Etant admis, d'autre part, que la plupart des procédés de tannage n'éliminent de la peau que des matières solubles non azotées, la proportion de substance tannante fixée par un cuir peut être calculée, à peu près, d'après l'azote qu'il contient, défalcation faite des constituants spéciaux, corps gras, substances minérales, etc. Les auteurs ont dosé, dans les cuirs chamoisés :

Eau.
Matières minérales.
Graisse soluble dans le sulfure de carbone.
Graisse fixée par la peau, insoluble dans le sulfure de carbone.
Peau (azote × coefficient approprié).

L'eau, les cendres, la graisse soluble dans le sulfure de carbone ont été dosées suivant les procédés connus. Dans le résidu de l'extraction au sulfure de carbone, séché et titré en cendres, on dose l'azote. La différence entre la substance peau, déterminée par l'azote multiplié par le coefficient connu pour chaque nature de peau, et la substance organique totale est comptée comme graisse fixée par la peau (?). Des résultats ainsi obtenus, on tire d'abord cette donnée intéressante qu'une partie de la graisse absorbée par la peau durant le chamoisage entre en une sorte de combinaison avec la peau, ou qu'elle a subi durant l'opération une modification qui l'a rendue insoluble dans le sulfure de carbone.

Les auteurs ont appliqué leur méthode à l'analyse de six échantillons de cuir chamoisé et trouvé les chiffres extrêmes suivants :

Teneur en matières minérales	— plus élevée en moyenne que celle des cuirs ordinaires.
Graisse à extraire par sulfure de carbone	— 2,07 à 6,69 %.
Graisse fixée par la peau	— 2,00 à 9,17 %.
Teneur en substance tannante	— en moyenne inférieure à celle des cuirs ordinaires.

Fahrion propose une autre méthode d'analyse pour les cuirs, notamment les chamoisés ou les glacés. Cet auteur a observé que le cuir se métamorphose en totalité sous l'action de la soude alcoolique en une substance azotée, soluble à l'eau, qu'il tient pour identique à l'acide protéique de Schützenberger. Partant de cette donnée, il traite le cuir par la soude alcoolique à chaud, reprend par l'eau et déplace

(1) *Monit. Scient*, 1895, p. 74. — (2) *Revue de chimie analytique*.

par l'acide chlorhydrique les acides gras formés par saponification des graisses de cuir, qu'il isole et dose par les moyens connus.

Von Schroeder, Bartel et Schmitz-Dumont ont analysé plusieurs sortes de cuirs au point de vue de leur teneur en sucre. Pour le détail de la méthode employée et des résultats des analyses, consulter le mémoire original paru *in extenso* dans ce recueil (1). Nous nous bornerons à ces constatations : Dans les cuirs normaux, c'est-à-dire non chargés, la teneur en sucre est toujours minime ; elle atteint ou dépasse rarement 1 %. La moyenne calculée sur 171 dosages est très voisine de 0,25 %, avec les valeurs extrêmes de *traces* jusqu'à 1,40 %. Dans les cuirs chargés on a trouvé depuis 1,50 jusqu'à environ 16 %.

Teinture des cuirs. — Hummel et Procter (2) ont étudié l'emploi des couleurs basiques du goudron dans la teinture des cuirs. Ils constatent que ces couleurs donnent souvent avec les cuirs tannés au sumac et généralement aux tannins végétaux des teintures inégales, tachées de marbrures. Si l'on considère que les tannins forment avec les couleurs basiques des laques insolubles, on peut conclure de ce fait que la répartition du tannin dans le cuir est elle-même inégale, l'inégalité de teinture expliquant l'inégalité de répartition du mordant. Il faut donc, avant de teindre, se débarrasser de l'excès de tannin par un travail de rivière soigné. C'est ce qu'on fait, en général, dans la pratique. On peut aussi, pour neutraliser les effets des excès locaux de tannin, passer les cuirs en bain d'émétique chaud, 45° C. environ, qui insolubilise le tannin en excès ; après cette préparation, le cuir se teint en nuances plus belles et bien égales, souvent aussi plus riches et plus foncées que celles que prend le cuir non antimonié dans le même bain. Les auteurs se sont assurés que le traitement à l'émétique n'altère le cuir en aucune façon.

Bertram (3) a, de son côté, étudié le même sujet. Pour enlever les taches de tannin en excès, il propose de laver le cuir à plusieurs reprises au foulon avec de l'eau tiède à 35°. Pour les couleurs extrêmement sensibles aux tannins, celles qui forment immédiatement avec ces mordants des laques insolubles, il conseille au surplus de faire suivre ce lavage par un passage en émétique, comme le font Hummel et Procter. Après ce traitement, il rince à l'eau froide, puis passe en bain de teinture. Avec la plupart des colorants, les nuances obtenues après mordançage en émétique sont plus nourries que les nuances directes : pour quelques couleurs, notamment pour le bleu solide R cristallisé, c'est l'inverse qui se produit. Bertram trouve surtout avantage au bain d'émétique pour les cuirs qui doivent recevoir des nuances foncées ; pour les nuances claires il vaut mieux s'en dispenser. Dans ce dernier cas, l'auteur obtient de bons résultats, en faisant suivre le lavage au foulon par un bain en acide sulfurique faible où il travaille le cuir pendant une dizaine de minutes ; il rince à l'eau et passe à la teinture. Les nuances sortent vives et d'une parfaite égalité.

Un brevet anglais de Hardy (n° 18949, de 1895), indique le mode de préparation suivant des cuirs destinés à la teinture : le cuir tanné et séché est enduit à la brosse avec une solution de gélatine additionnée de bichromate et d'alun de chrome, puis étendu jusqu'à comptète siccité. Au lieu de gélatine, on peut employer la colle de poisson ou autres analogues.

Kast (4) a publié un article étendu sur la teinture, le mordançage et l'apprêt du cuir de veau, et Muller (5) une étude sur l'emploi des couleurs artificielles pour la teinture des peaux mégis. D'après cet auteur, un petit nombre de ces couleurs est applicable à cet effet, entre autres le vert acide, le cyanol, le brun acide, la rosinduline, le ponceau brillant, l'orangé II et le jaune de naphtol. Les peaux mégissées reçoivent un apprêt dans l'eau ammoniacale ou l'urine fermentée, puis elles sont travaillées et foulées dans la liqueur colorante pendant une demi-heure environ. Pour obtenir des nuances bien nourries, il convient d'aciduler le bain avec l'acide acétique. Les colorants basiques ne donnent que des teintures pâles et inégales.

Epstein a breveté un procédé qui permet d'obtenir sur cuir des marbrures avec ou sans relief. A cet effet, il commence par gaufrer le cuir par les procédés habituels, avant ou après teinture, puis il enlève la couleur sur les parties en saillie, en passant, avec faible pression, à la surface du cuir, un rouleau imprégné d'un rongeant convenable ; la matière colorante est détruite ou solubilisée de manière à disparaître plus ou moins complètement au lavage. On peut ensuite appliquer une autre couleur ou calandrer le cuir pour en lisser la surface.

Signalons, en terminant, la machine à teindre les cuirs, construite par Ergang, décrite dans le brevet allemand n° 83087.

Sur une cause d'erreur dans le dosage pondéral du tannin

Par le Dr **L. Maschke**.

(*Dingl. Polyt. J.*, 1898, p. 46).

Après une introduction, où il passe sommairement en revue les nombreuses méthodes successivement proposées pour l'analyse des tannins, l'auteur décrit ses propres essais de contrôle de la méthode aujourd'hui adoptée par tous les chimistes. Cette méthode, imaginée à l'école de tannerie de Vienne, il y a dix ans environ, offre d'autant plus d'intérêt pratique, qu'elle est une réduction du tannage auquel sont destinées les matières essayées.

On pèse les substances dissoutes par extraction d'une substance tannante quelconque ; on traite une partie aliquote de la liqueur par la poudre de peau, reprend le poids de l'extrait sec et déduit, de la différence des deux pesées, le poids des substances tannantes absorbées par la peau.

---

(1) *Monit. Scient.*, 1895, pp. 493-737 et 827. — (2) *J. Soc. Ch. Ind.*, 1894, p. 496. — (3) *Faerberzeitung*, 6e année, p. 293. — (4) *Faerberztg.*, 7, n° 99. — (5) *Ibid*, 6, p. 330.

Si l'on est, en général, d'accord sur le principe de la méthode, il existe cependant encore des divergences sur la manière de l'appliquer. Les uns passent la dissolution tannique à travers une couche filtrante de poudre de peau ; les autres agitent la liqueur avec des doses successives de la même poudre.

Le filtrage à travers un tube garni de poudre de peau, recommandé par Procter, a l'inconvénient de dépendre beaucoup de l'habileté de l'opérateur, des soins qu'il prend à garnir son filtre. On tend à l'abandonner, et sans doute le temps n'est pas éloigné où l'on ne se servira plus que de la méthode *par agitation*. Celle-ci n'exige pas de préparation manuelle délicate ; elle est de tous points commode, et donne, lorsqu'on opère avec une poudre de peau de bonne qualité, des résultats tout à fait comparables. Il n'en est plus ainsi, toutefois, lorsque la poudre de peau employée est mauvaise, j'entends par là, lorsque cette poudre abandonne une proportion assez forte de substances solubles à l'eau.

J'ai voulu m'assurer de l'importance des écarts que l'on peut constater en analysant les mêmes extraits avec une poudre de peau de bonne ou de mauvaise qualité.

La méthode par agitation comporte, en effet, une correction ; on détermine le facteur de solubilité de la peau employée, c'est-à-dire qu'on y dose la proportion de substances solubles dans la quantité d'eau qu'on emploie d'habitude à l'analyse, par exemple 50 centimètres cubes. On soustrait ce facteur de l'extrait filtré après battage avec la poudre de peau ; le reste constitue ce qu'on appelle le non-tannin dont la différence d'avec l'extrait primitif donne le tannin.

Or c'est là que gît, d'après mon expérience, la cause d'erreur la plus importante et la plus fréquente dans ces dosages ; et cette erreur est d'autant plus forte que la poudre de peau employée est plus mauvaise, qu'elle abandonne à l'eau une plus grande proportion de substances solubles.

Ces substances sont, en grande partie, de la gélatine ou des albuminoïdes, peptones, etc., provenant d'une décomposition partielle de la peau, avant ou durant les opérations préliminaires du tannage. A la vérité, ces substances se dissolvent dans l'eau distillée ; mais elles sont, presqu'en totalité, précipitées par les tannins. Si donc nous déduisons des non-tannins les substances supposées enlevées à la peau par le volume de liquide où elle a baigné, comme si ce liquide était de l'eau distillée, nous commettons une erreur : nous réduisons la proportion des non-tannins d'un facteur fictif, et nous augmentons d'autant la teneur réelle en tannin. Une preuve bien décisive de ce que j'avance m'a été fournie par plusieurs essais avec une poudre de peau à facteur de solubilité élevé : après soustraction de ce facteur, l'extrait sec était moindre que ce facteur lui-même.

Comme corollaire, on voit que l'analyse est d'autant plus exacte que la correction due au facteur peau est plus petite, en d'autres termes, que la poudre de peau est de meilleure qualité.

Voici le tableau d'analyses des mêmes extraits faites les unes avec de la poudre de peau dont le facteur, pour 50 centimètres cubes, était égal à 0,039, le facteur de la mauvaise poudre étant 0,1725. Les deux analyses ont toujours été exécutées simultanément.

Nature de l'extrait	Facteur de la peau = 0,039		Facteur de la peau = 0,1725		Différence
	Tannins °/o	Non-tannins °/o	Tannins °/o	Non-tannins °/o	Tannins °/o
Extrait de bois de chêne	25,20	20,00	34,80	10,20	9,60
» »	26,00	20,50	40,90	5 60	14,90
» »	26,50	12,90	38,30	2,00	11,80
Extrait de quebracho.	57,20	12,20	68,20	— 8,10	11,00
» »	74,30	12,80	87,20	—	12,90
» »	70,30	14,30	79,30	5,60	9,00
Bois de quebracho.	19,20	1,80	22,50	— 1,50	3,30
» »	20,40	0,70	22,40	— 1,30	2,00
Vallonée	23,30	15,10	31 00	7,30	7,70
»	27,80	12,10	36,00	4,20	8,20
Ecorces de sapin	13,10	9,00	17,40	3,10	4.30
»	13,60	8,80	19,60	2,80	6,00
Ecorce d'accacia	36,80	11,60	44,30	5,10	7,50

Les différences sont, dans la majorité des cas, tout à fait énormes, d'autant plus fortes, comme on pouvait s'y attendre, que la substance analysée contient une plus forte proportion de non-tannins.

Il n'existe pas de poudre de peau qui n'abandonne à l'eau des substances solubles. Or, dans l'analyse des tannins, on ne peut négliger celles-ci, d'une part, parce qu'elles ne sont pas en totalité précipitables par le tannin, d'autre part, parce qu'on emploie toujours la poudre de peau en excès. Provisoirement donc, il n'y a d'autre moyen à suivre que de travailler avec une poudre de peau contenant aussi peu de substances solubles que possible. Peut-on espérer voir disparaître ainsi les regrettables différences observées dans les résultats d'analyse faits par différents chimistes ? Assurément non. Les peaux les plus diverses sont employées à la fabrication de la poudre ; les méthodes les plus variées sont appliquées à sa préparation. Il ne serait possible d'obtenir une poudre de qualité constante que par une entente commune de tous les intéressés, chimistes analystes ou techniciens en tannerie, qui confieraient à une fabrique le soin de préparer une poudre de peau suivant un procédé donné et avec une matière première choisie.

Les essais de J. V. Schroeder sur le dépilage par l'échauffe et par le pelanage.

Par le Dr F. H. Haenlein.

(*Dingl. Polyt. J.*, 1898, p. 65).

Ce travail forme un complément aux études de Schmitz-Dumont que nous avons publiées en 1897 (1). Les procédés d'étude sont à peu près les mêmes, et nous pensons inutile d'en donner une nouvelle description. Nous nous bornerons à citer les résultats qui offrent de l'intérêt pour la pratique ou pour la théorie du tannage.

Dans la première partie de son mémoire, l'auteur expose les expériences sur le débourrage à l'échauffe, d'où il résulte qu'une peau saine, fraiche ou conservée dans le sel, peut demeurer dans l'étuve humide plusieurs jours après que l'épiderme et le poil s'en détachent facilement, sans éprouver d'altération sensible dans son aspect. Entre le moment où la bactérie de Villon a complété son action spécifique en détruisant le tissu de Malpighi et l'époque où commence, sous l'influences d'autres organismes, le travail de destruction, de pourriture, qui altère l'aspect et les qualités de la peau, il s'écoule un temps souvent assez long.

La présence du sel retarde la maturité de la peau pour le dépilage par l'échauffe ; aussi est-il important de n'exposer à l'échauffe que des peaux complètement dessalées.

Au sujet de l'épilage à la chaux, les études ont porté sur l'influence de la proportion de chaux dans le pelain, sur la durée du pelanage, et sur la comparaison de pelains frais ou anciens.

Les praticiens diffèrent à l'excès dans leur manière de conduire le pelanage, dans leur appréciation sur le plus ou moins de chaux en suspension que doit contenir le bain, sur le nombre de fois qu'il convient d'employer un même bain, sur la question de savoir si le pelanage se fait mieux dans un seul bain ou par des passages successifs en pelain fraîchement monté et en pelain vieux, etc.

On voit dans certaines tanneries les peaux noyées dans une bouillie de chaux vive : ailleurs, c'est à peine si le pelain contient un peu de chaux en excès. Cependant, la majorité des tanneurs s'accordent sur ce point, qu'un bain entièrement neuf n'a pas d'effet aussi favorable qu'un bain additionné d'une certaine proportion de pelain en putréfaction ou tout au moins ayant déjà servi.

Les bains avec lesquels on a expérimenté contenaient :

No 1	— 1 000 cc. d'eau pure.	
2	— 1 000 cc. »	+ 6 gr. de chaux vive.
2 a	— 750 cc. d'eau	+ 6 gr. de chaux vive + 250 cc. de pelain vieux.
3	— 1 000 cc. »	+ 18 gr. de chaux vive.
3 a	— 750 cc. »	+ 18 gr. de chaux vive + 250 cc. de pelain vieux.
4	— 1 000 cc. »	+ 30 gr. de chaux vive.
4 a	— 750 cc. »	+ 30 gr. de chaux vive + 250 cc. de pelain vieux.
5	— 1 000 cc. »	+ 100 gr. de chaux vive.
6	— 1 000 cc. »	+ 200 gr. de chaux vive.

Le bain n° 2 est le pelain normal de l'école de tannerie allemande. Le bain n° 4 est d'un emploi courant dans beaucoup d'établissements. Le n° 6 formait une bouillie épaisse comme un mortier de maçon.

Les fragments de peau immergés dans ces bains ont été examinés après 3 jours 1/2. On constate que le n° 1 n'a aucune tendance à perdre son poil, tandis que les peaux des nos 2 à 6 se dépilent toutes à peu près de même. On n'observe aucune gradation dans la facilité d'enlever le poil, aucune différence entre l'action des bains frais et celle des bains additionnés de vieux pelain.

L'auteur conclut que la proportion de chaux, entre les limites extrêmement étendues de l'expérience, n'a aucune action sur la durée du pelanage, que les doses élevées, préconisées par certains praticiens, sont donc tout à fait inutiles et ne raccourcissent en aucune façon le temps nécessaire pour amollir, gonfler la peau et préparer l'épilage.

Une seconde série d'expériences a montré que la présence de sel dans la peau n'a aucune influence sur la marche de l'épilage à la chaux. Ceci ne veut pas dire que le praticien ait tort de dessaler les peaux avant de les soumettre à l'action du pelain ; il est seulement établi que le lavage pour entrainement du sel peut être plus ou moins parfait sans que le débourrage à la chaux en souffre, contrairement à ce que l'on constate pour le travail à l'échauffe.

Une grande partie du mémoire que nous résumons ici est consacrée à décrire les expériences faites pour élucider cette question : Le dépilage par la chaux est-il le résultat d'une action chimique, de l'alcalinité ? Est-il dû à l'action de bactéries ou enfin, à la fois, à l'alcalinité et à un processus microbien ?

Villon, dans son « Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux » s'exprime ainsi :

« L'échauffe est une fermentation particulière causée par un microbe déterminé. L'épilage à la chaux « est causé par la même fermentation », et, plus loin, « la peau ne se dépile pas en présence de la « chaux, après stérilisation ».

Les vues de Villon sur le débourrage par l'échauffe ont été contrôlées et justifiées par divers expérimentateurs. Il n'en est pas de même de ses assertions sur le rôle des bactéries dans l'épilage à la chaux.

Les expériences de V. Schroeder démontrent, en effet, de la manière la plus positive, que l'amollissement de la peau et sa préparation pour l'épilage par la chaux, sont dûs à la seule action alcaline de l'eau de chaux, et sont indépendants du développement concomitant de bactéries.

(1) *Monit. scient.*, pp. 312 et 317.

EXPLOSIFS

Perfectionnements apportés aux explosifs.

Par **M. Street**.

Frappé des graves inconvénients que présentent la fabrication, la manipulation et l'emploi des poudres chloratées connues jusqu'à ce jour, j'ai cherché le moyen d'obtenir des explosifs très stables, à base de chlorate, dont les éléments composants, quelle que soit leur sensibilité au choc et à la température, puissent être mêlés intimement au chlorate sans aucun danger.

A cet effet, j'ai étudié notamment l'application de la solubilité à chaud des dérivés nitrés dans les huiles animales et végétales, en vue d'obtenir des produits chloratés. Mes expériences ont surtout porté sur la nitrobenzine, la nitronaphtaline, la binitrobenzine, l'acide picrique, et les composés formés par la combinaison de ces corps, deux à deux (1).

Les poudres chloratées, comme tout explosif, doivent être constituées par des corps comburants, — dans l'espèce des chlorates — et des corps combustibles, en proportions telles que lors de la déflagration, les corps constituants donnent naissance à une combustion complète (acide carbonique ou oxyde de carbone).

Il faut en outre que les éléments qui composent l'explosif soient intimement liés les uns aux autres.

Enfin, il est indispensable de rendre les substances, qui doivent être associées ensemble, peu sensibles aux chocs et aux élévations de température qui peuvent se produire pendant la fabrication et l'emploi de ces explosifs.

J'ai constaté que pour remplir toutes ces conditions, il était nécessaire de rendre liquide l'agent combustible, pendant toute la durée de la fabrication.

A cet effet, j'utilise les propriétés dont jouissent certaines huiles de dissoudre à chaud les dérivés nitrés et les dérivés azoïques, que je choisis de préférence à tous autres corps combustibles.

Enfin, au cas où la solubilité dans ces huiles des dérivés nitrés ou azoïques employés serait faible, je me sers de corps nouveaux, qui sont plus solubles, formés par la combinaison de deux dérivés nitrés ou de deux dérivés azoïques, ou d'un dérivé nitré et d'un dérivé azoïque.

J'emploie juste la quantité d'huile nécessaire pour dissoudre le corps combustible choisi, — l'huile joue elle-même le rôle de combustible, — mais cette quantité d'huile doit être suffisante pour conserver au mélange combustible sa fluidité, pendant toute la durée de la fabrication, et ce, en chauffant convenablement. Le mélange huileux combustible entoure chaque grain de chlorate, élément comburant, d'une gaîne de combustible solide ou pâteux, et, en se refroidissant après le malaxage, les cristaux de dérivé nitré ou azoïque viennent se former autour des grains de chlorate. L'existence de cette gaîne est démontrée par ce fait, que dans mes explosifs à base de chlorate de soude, ce sel, hygrométrique par sa nature, est soustrait à l'action de l'humidité de l'air.

Observons que l'huile ne peut jamais exsuder.

En effet, le mélange est fait à très haute température, à une température telle que lorsque le corps se refroidit et atteint les températures les plus élevées auxquelles l'air peut être porté dans les grandes chaleurs de l'été, la cristallisation ou l'état très pâteux se produit. L'explosif ainsi obtenu est tellement fixe, qu'on peut impunément le chauffer jusqu'à la température de 150 à 200°, sans qu'il subisse la moindre modification dans sa composition, et, pourtant, lors de l'explosion, les effets sont très puissants, grâce à l'emploi des corps combustibles que j'ai choisis.

Ces avantages ne s'observent plus, si l'on se contente de mélanger ensemble le chlorate avec le combustible nitro ou azodérivé, en humidifiant le mélange par l'huile, et non en le dissolvant dans cette huile, comme cela a été fait avec l'acide picrique à froid.

On observe notamment que l'huile exsude quand la température s'élève ; de plus, on conçoit facilement que, par simple mélange, on obtient un explosif moins dense que par dissolution.

Avant d'indiquer les détails de la fabrication de ces composés chloratés, il est nécessaire de donner quelques détails sur les corps que j'ai choisis pour jouer le rôle d'agent combustible dans mes explosifs.

Dérivés nitrés. — Les dérivés nitrés — qu'il ne faut pas confondre avec les éthers nitrés, tels que la nitroglycérine et les nitrocelluloses — se divisent en carbures nitrés (mononitrobenzine, mononitronaphtaline, dinitronaphtaline, trinitronaphtaline, binitrobenzine, etc.), en phénols nitrés (trinitrophénols, acide picrique, tétranitrodiphénols, etc.), et en amines nitrées (nitroaniline, diphénylamine nitrée, etc.). Ils sont insolubles ou très peu solubles à froid et à chaud dans les huiles minérales ; ils sont, au contraire, peu solubles à froid dans les huiles animales ou végétales, mais se dissolvent en proportions variables dans cette dernière catégorie d'huiles, en chauffant à une température convenable.

Je vais préciser en citant quelques exemples :

La mononitronaphtaline brute fond à 52° environ. Purifiée et sublimée, son point de fusion atteint 61°. A la température ordinaire, vers 15 à 20°, l'huile de ricin dissout environ 25 % de mononitronaphtaline, c'est-à-dire que 100 parties en poids d'huile dissolvent 25 parties de mononitronaphtaline. A par-

(1) Brevet 267407 du 29 mai 1897.

tir de 65°, ce dérivé est miscible en toutes proportions. La solubilité dans l'huile d'olive et l'huile de lin est sensiblement la même que dans l'huile de ricin. La solution à parties égales d'huile et de mononitronaphtaline se prend en masse par le refroidissement.

Les binitronaphtalines brutes, qui sont des mélanges de binitronaphtaline α et β dont les points de fusion respectifs sont 240° et 170°, sont peu solubles dans l'huile de ricin. A la température ordinaire, il s'en dissout à peine 1 %; à 100° la solubilité augmente et atteint environ 4 à 5 %; vers 125°, cette solubilité atteint environ 60 %; à la température de fusion du dérivé nitré, vers 170° à 180°, les deux liquides sont miscibles en toutes proportions. La solution se prend en masse par refroidissement.

La binitrobenzine brute fond vers 70°; lorsqu'elle est pure à 90°. A la température ordinaire, sa solubilité dans l'huile de ricin est environ de 4 %; dans l'huile d'olive environ 3 %; dans l'huile de lin, environ 5 %. Vers 90°, température à laquelle la binitrobenzine est complètement fondue, 20 grammes d'huile de ricin et 20 grammes de binitrobenzine se mélangent parfaitement en donnant un liquide clair, qui se prend en masse par refroidissement.

L'acide picrique ou trinitrophénol fond à 125°. A la température ordinaire, l'huile de lin dissout environ 5 % d'acide picrique, l'huile de ricin 4 % et l'huile d'olive environ 1 %. A 100°, l'huile de ricin dissout environ 20 % d'acide picrique, et vers 125°-130°, température de fusion de l'acide picrique, l'huile de ricin ne dissout pas plus de 50 % d'acide picrique. Si on en met une plus grande quantité, l'acide picrique forme une couche liquide brune au-dessous de la solution huileuse d'acide picrique.

Dérivés azoïques. — J'ai constaté en outre que les dérivés azoïques (azobenzol, azoxybenzine, amidoazobenzol, diamidoazobenzol, etc.), jouissent des mêmes propriétés que les dérivés nitrés; ils sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid dans les huiles animales et végétales, et, pour la plupart, insolubles ou peu solubles dans les huiles minérales, même en chauffant; toutefois l'azobenzol, l'oxyazobenzol, sont solubles à chaud dans la paraffine et la vaseline. L'amidoazobenzol et le diamidoazobenzol sont moins solubles.

Combinaisons formées entre eux par les dérivés nitrés et les dérivés azoïques. — En étudiant les dérivés azoïques, on constate que quelques-uns de ces corps sont relativement peu solubles dans l'huile chauffée, même à une haute température. Par exemple, l'acide picrique, comme nous l'avons dit, vers 125 à 130° ne se dissout pas dans l'huile de ricin au-delà de la proportion de 50 %. Ces hautes températures ne peuvent être employées industriellement pour la fabrication des poudres; elles pourraient, dans certains cas particuliers, présenter des dangers. En outre, même en chauffant dans ces conditions, on n'arriverait pas, dans le cas de l'acide picrique par exemple, à en dissoudre une quantité suffisante dans l'huile.

Pour faire disparaître ces inconvénients, j'ai été amené à étudier toute une catégorie de corps résultant de la combinaison entre eux, deux à deux, des dérivés nitrés ou des dérivés azoïques, en vue de les employer pour remplacer les dérivés nitrés ou azoïques peu solubles à chaud dans les huiles. Ces composés fondent et se dissolvent dans les huiles à des températures plus basses que les composants. L'incorporation de ces corps dans l'huile se fait donc sans danger. Ajoutons qu'en employant ces combinaisons binaires, on obtient des explosifs plus puissants qu'avec les corps composants, dérivés nitrés ou dérivés azoïques seuls.

La préparation de ces composés binaires peut se faire par la méthode classique employée en chimie, en combinant les composés molécule à molécule, et par fusion.

On fait fondre tout d'abord le corps dont la température de fusion est la plus basse, et on introduit ensuite le deuxième corps dans la masse fondue. En associant un corps relativement très fusible, comme la mononitronaphtaline, et un corps difficilement fusible, comme l'acide picrique, on donne naissance à une combinaison dont le point de fusion et le point de dissolution sont bien plus bas que ceux de l'acide picrique.

Dans le cas où le dérivé nitré est trop instable pour être fondu, on dissout l'un après l'autre chacun des dérivés nitrés, en commençant par le plus soluble. La combinaison se forme directement dans l'huile. On peut d'ailleurs opérer de cette façon pour produire toutes les dissolutions des dérivés nitrés dans l'huile; on arrive ainsi à incorporer dans l'huile des quantités considérables de corps combustibles.

C'est ainsi que pour 1 kilogramme d'huile, on ne peut dissoudre que 500 grammes d'acide picrique à 125°, tandis que si on a préalablement dissous dans ce kilogramme d'huile, 345 grammes de mononitronaphtaline, on peut ensuite, à la température de 100°, arriver à dissoudre 455 grammes d'acide picrique, et, à 125°, on pourra dissoudre 640 grammes de mononitronaphtaline et 860 grammes d'acide picrique. Du reste, nous examinons ci-dessous en détail certaines de ces combinaisons au point de vue de leur fusion et de leur solubilité dans les huiles.

Il est également facile d'engendrer ces combinaisons de dérivés nitrés ou de dérivés azoïques, en dissolvant les corps composants dans un solvant quelconque, éther, alcool, acétone, chloroforme, benzine, etc. Le solvant est chassé par évaporation, et laisse la combinaison qu'on n'a plus ensuite qu'à dissoudre dans l'huile.

Voici quelques détails sur la fabrication et les points de fusion et de solubilité de ces combinaisons binaires, qui, à mon avis, sont appelées à jouer un rôle capital dans la fabrication des explosifs chloratés.

Pour obtenir la picronitronaphtaline, on place dans un récipient chauffé au bain-marie ou à la vapeur vers 90 ou 100°, 1 kilogramme de mononitronaphtaline; puis, lorsque ce produit est fondu, on ajoute peu à peu 1,320 kil. d'acide picrique. Lorsque la dissolution est complète, on coule en plaques; la combinaison est prête pour l'emploi, elle fond à 74°.

A froid, l'huile de ricin dissout environ 5 % de cette combinaison nitrée. A 100° la solubilité augmente beaucoup et l'huile de ricin peut dissoudre 80 % de picronitronaphtaline qui cristallise par refroidissement de la solution qui se prend en masse. En chauffant vers 105 à 118° environ, on peut dans

20 grammes d'huile de ricin faire dissoudre 20, 25 et même 30 grammes de picronitronaphtaline ; ces deux corps deviennent miscibles l'un dans l'autre. Les autres huiles se comportent à peu près comme l'huile de ricin ; l'huile de lin est légèrement attaquée à chaud.

La picrobinitrobenzine se prépare comme la picronitronaphtaline : on prend 1 kilogramme de binitrobenzine et 1,360 kil. d'acide picrique, la combinaison fond à 88°.

L'huile de ricin en dissout 6 à 7 % à froid. Vers 100° la solubilité augmente ; l'huile peut dissoudre 50 % de combinaison nitrée ; en portant la température au-dessus de 100°, on peut mélanger 20 grammes d'huile de ricin et 20 grammes de picronitrobenzine.

Les picrates d'amidoazobenzol, d'azobenzol, d'azoxybenzol, des nitrodiphénylamines présentent sensiblement la même solubilité dans l'huile que le dérivé azoïque ayant servi à les préparer; cependant le picrate de diamidoazobenzol est moins soluble que le diamidoazobenzol seul.

Ces picroazodérivés se préparent en dissolvant d'abord vers 80 à 100°, les azodérivés dans l'huile, puis en ajoutant l'acide picrique par petites portions. Ces dissolutions une fois effectuées peuvent être chauffés bien au-delà du point où les dérivés azoïques se décomposent lorsqu'ils sont chauffés seuls. Nous avons porté de ces dissolutions à 200° sans observer de décomposition spontanée ou d'explosion.

On peut généralement substituer l'acide picramique à l'acide picrique.

Nouveaux procédés de fabication des poudres chloratées. — Pour fabriquer ce genre d'explosifs, on dissout dans l'huile la plus convenable le dérivé nitré ou le dérivé azoïque, en chauffant, si cela est nécessaire, jusqu'au point de fusion du dérivé nitré, pourvu qu'en élevant ainsi la température, il n'y ait pas à craindre une décomposition du dérivé nitré ou une explosion.

Le dérivé nitré ou le dérivé azoïque doit se dissoudre en proportions telles, qu'aux températures les plus hautes de l'air, en été, il cristallise, en entraînant la solidification de la masse huileuse, ou reste très pâteux, et ce, pour empêcher toute exsudation.

Si la dissolution dans ces conditions était impossible, ou si, pour l'obtenir, il fallait chauffer au point de décomposition le dérivé nitré ou azoïque, on aurait recours à la préparation préalable, par les méthodes que j'ai indiquées, de la combinaison la plus soluble dans l'huile, de ce composé nitré ou azoïque avec un autre dérivé nitré ou azoïque ; puis, ce composé binaire obtenu serait dissous dans l'huile, comme il a été dit pour le cas du dérivé nitré très soluble.

La dissolution huileuse étant préparée, on la verse dans un malaxeur chauffé à une température convenable, 100° environ, pour maintenir sa fluidité parfaite pendant toute la durée du malaxage. Puis, on ajoute la fécule ou le charbon, qu'on malaxe jusqu'à ce qu'il soit bien imbibé de dissolution huileuse. Ensuite, on verse peu à peu le chlorate ou perchlorate alcalin finement pulvérisé, en agitant constamment la masse.

L'opération complète du malaxage, qui est très courte quand on emploie un combustible liquide, doit se poursuivre jusqu'à ce que le mélange soit très intime.

Il ne reste ensuite qu'à procéder à l'encartouchage.

Un bon explosif doit contenir environ :

10 à 20 % de dissolution huileuse obtenue comme il a été dit.
80 à 65 — de chlorate alcalin.
10 à 15 — de fécule, amidon ou charbon.

Ces derniers corps peuvent être supprimés ; mais, dans ce cas, l'explosif doit être ainsi composé :

20 à 30 % de dissolution huileuse.
80 à 70 — de chlorate alcalin.

Voici quelques exemples :

Chlorate de potasse	3 kilos
Solution huileuse de nitronaphtaline (à parties égales)	— 400 gr.
Amidon	— 600 —
Chlorate de soude	800 gr.
Solution huileuse de picronitronaphtaline (à parties égales)	200 —
Chlorate de soude	750 gr.
Solution huileuse de picronitronaphtaline (à parties égales)	200 —
Amidon	50 —
Chlorate de soude	300 gr.
Azobenzol	70 —
Huile de ricin	30 —
Chlorate de potasse	400 gr.
Picroazobenzol	60 —
Huile de ricin	40 —

On peut ajouter à ces deux derniers mélanges 20 à 40 grammes d'amidon.

Quoique la fluidité parfaite du combustible nitro ou azo dérivé pendant toute la durée de l'opération (conséquence de la dissolution préalable) soit nécessaire pour obtenir de bons explosifs, on peut fabriquer des mélanges détonants en employant soit des dérivés nitrés, soit des dérivés azoïques, soit des combinaisons binaires, formées par les dérivés nitrés et les dérivés azoïques, humectés préalablement, à chaud d'huile animale, végétale, ou minérale, qui sont ensuite mélangés aux chlorates alcalins, avec ou sans corps carbonés ou hydro-carbonés.

Je fais observer, comme il s'agit ici d'une simple humidification, qu'on peut employer sans inconvénient une huile minérale, puisqu'on ne se propose pas de dissoudre le corps combustible.

Remarques complémentaires (1).

Dans tout ce qui précède, j'ai indiqué un procédé de fabrication des explosifs dont la caractéristique principale consiste dans l'emploi d'une huile végétale ou animale pour dissoudre un dérivé nitré ou azoïque, en vue d'obtenir un corps pâteux riche en carbone et produisant l'élément combustible d'un explosif dont l'élément comburant est constitué par un chlorate ou un perchlorate alcalin, ou bien encore un mélange de ces deux corps avec ou sans adjonction de corps carbonés ou hydrocarbonés.

L'huile végétale ou animale, outre qu'elle augmente la teneur en carbone de notre explosif, le rend peu sensible aux chocs et aux élévations de température qui peuvent se produire pendant sa fabrication et son emploi.

C'est en me basant sur cette dernière propriété que l'huile animale ou végétale donne aux explosifs que je suis arrivé à pouvoir introduire dans les explosifs de ma fabrication des corps dits « excitateurs » tels que le soufre, par exemple, et qu'on avait eu jusqu'ici le soin d'éliminer d'une façon absolue dans les explosifs à base de chlorate.

Au cours de mes recherches sur les poudres chloratées, j'ai trouvé que le soufre était soluble dans les huiles.

A chaud vers 140°, cette solubilité est variable avec l'huile employée et varie de 7 à 12 °/₀.

Par refroidissement, une partie du soufre cristallise, et la teneur en soufre tombe à 4 ou 5 °/₀.

Si on élève la température de la cuisson de l'huile, au-dessus de 150°, et qu'on maintienne la température vers 180°, l'huile noircit tout doucement en s'épaississant, et le soufre entre en combinaison.

On peut suivre la marche de l'opération en prélevant de temps en temps une goutte d'huile que l'on pose sur une soucoupe. Quand la goutte se refroidit, en restant transparente sans laisser déposer de soufre, l'opération est terminée.

Il n'y a plus qu'à laisser refroidir l'huile soufrée, et pendant ce refroidissement le soufre ne cristallise plus. Il y a combinaison entre le soufre et l'huile, et le liquide est alors prêt à être employé soit à froid, soit à chaud.

C'est l'huile de lin qui se prête le mieux à cette opération, mais toute autre huile végétale ou animale peut être employée.

L'huile de lin soufrée cesse d'être siccative, elle se conserve plusieurs mois au contact de l'air sans subir de transformation apparente, ni laisser déposer de soufre, et c'est elle qui a été le plus généralement employée dans les essais que j'ai effectués.

L'huile soufrée dissout les dérivés nitrés ou azoïques avec la même facilité et dans les mêmes conditions que l'huile non soufrée.

Cette dissolution, chauffée à 100°, ne subit aucune transformation (c'est-à-dire que les dérivés nitrés ne réagissent pas sur les composés sulfurés de l'huile) et donne des poudres plus vives que les poudres correspondant à l'huile non soufrée.

Voici, à titre d'exemple, deux compositions de ces poudres.

Chlorate de potasse	4 kilos
Nitronaphtaline	— 600 gr.
Huile de lin soufrée	— 400 —

Chlorate de potasse	4 kilos
Nitronaphtaline	— 600 gr.
Acide picrique	— 100 —
Huile de lin soufrée	— 300 —

J'ai dit précédemment que le soufre était soluble à froid dans les huiles, dans la proportion de 4 à 5 °/₀. Ces solutions huileuses préparées à froid peuvent également être employées à chaud ou à froid, quand il est nécessaire de diminuer la proportion de soufre.

Quand, au contraire, la richesse en soufre des solutions huileuses doit être augmentée, je prends des substances huileuses dont je viens de parler, préparées soit à chaud, soit à froid, et j'y ajoute des combinaisons sulfurées, telles que : les éthers sulfurés, le sulfure d'allyle, le sulfure d'amyle. Ces sulfures apportent par eux-mêmes une certaine quantité de soufre, et comme ce sont, de plus, d'excellents dissolvants de ce corps, leur présence permet la dissolution d'une nouvelle proportion de soufre.

Exemple :

Chlorate de potasse	8000 gr.
Dissolution huileuse de soufre	800 —
Sulfure d'allyle	200 —
Amidon ou cellulose	1000 —

Dans les formules que j'ai données plus haut, je puis remplacer l'huile de lin soufrée par les nouvelles dissolutions huileuses dont je viens de parler.

Dans le même ordre d'idées, j'ai constaté que les graisses minérales telles que : la vaseline, la paraffine, les hydrocarbures, etc., possèdent également la propriété de dissoudre une certaine quantité de soufre. Ces dissolutions donnent aussi de très bonnes poudres, lorsqu'elles sont mélangées aux chlorates et aux perchlorates alcalins.

(1) Certificat d'addition au brevet n° 267407, au 24 août 1897.

Dans ce cas, pour augmenter la consistance du produit, je me réserve d'ajouter de l'amidon, de la cellulose ou tout autre produit similaire.

Exemple :

Chlorate de potasse	8000 gr.
Solution de soufre dans la vaseline	1000 —
Amidon ou cellulose	1000 —

Le soufre est encore ssluble dans les éthers nitriques, et en particulier dans le nitrate d'amyle, ainsi que dans la nitrobenzine et la nitronaphtaline. Ces mélanges sont dissous dans l'huile, et cette solution huileuse est mêlée au chlorate.

On peut mélanger ces solutions sulfurées aux chlorates sans huile ; on obtiendrait, dans ce cas, des explosifs qui présenteraient, il est vrai, l'inconvénient d'être difficilement manipulables.

Exemple :

Chlorate de potasse	800 gr.
Solution de soufre dans la nitrobenzine	100 —
— — — nitronaphtaline	100 —

L'huile soufrée dont j'ai parlé plus haut permet dans certains cas de supprimer le dérivé nitré ou azoïque ; en effet, elle donne lieu par son mélange avec un chlorate alcalin ou un perchlorate alcalin à une poudre excellente, peu sensible, plus lente que dans le cas de l'adjonction d'un dérivé nitré ou azoïque, et qui présente l'inconvénient d'être un peu molle. Pour remédier à ce dernier inconvénient, je remplace une partie de l'huile soufrée par des corps résineux, de l'amidon, de la cellulose en poudre ou tout autre corps similaire.

A titre d'exemple, j'indiquerai la composition suivante :

Chlorate de potasse	800 gr.
Huile de lin soufrée à 10 %	100 —
Amidon ou cellulose	100 —

Jusqu'à présent, je n'ai parlé que des huiles animales ou végétales et des graisses ; je puis toujours, dans les mêmes conditions, obtenir de très bons explosifs en remplaçant ces huiles ou graisses par des acides gras (acide oléique, acide palmitique et acide margarique).

Exemple :

Chlorate de potasse	800 gr.
Acide oléique soufré à 10 %	100 —
Amidon ou cellulose	100 —

Lorsque l'huile est remplacée par un acide gras, je me réserve de combiner l'acide gras avec l'ammoniaque. J'obtiens ainsi une nouvelle série de poudres chloratées dont la température de déflagration est inférieure à celle des produits chloratés ci-dessus décrits, et qui, par suite, trouveront leur application dans les mines grisouteuses.

Pour obtenir ces poudres, j'opère de la façon suivante :

Je fais dissoudre du soufre dans un acide gras, l'acide oléique par exemple, et je fais ensuite agir de l'ammoniaque liquide ou gazeuse jusqu'à saturation. Le produit liquide ainsi obtenu est alors mélangé au chlorate ou perchlorate alcalin. Je puis, pour les mêmes raisons que précédemment, ajouter de l'amidon ou de la cellulose.

Au lieu d'opérer comme je viens de l'indiquer, on peut former tout d'abord du sulfhydrate d'ammoniaque, et le combiner ensuite avec l'acide oléique.

Exemple :

Chlorate de potasse	800 gr.
Oléate d'ammoniaque	110 —
Nitronaphtaline	100 —

Dans le cas des acides gras, on peut supprimer complètement le soufre et de fabriquer des explosifs en saturant simplement l'acide gras avec de l'ammoniaque liquide ou gazeuse ; l'acide gras ainsi saturé est alors mélangé au chlorate, soit seul, soit additionné d'amidon ou de cellulose.

L'oléate d'ammoniaque dissout également en certaines proportions les dérivés nitrés ou azoïques, et il peut donc jouer, par rapport aux dérivés nitrés ou azoïques et aux chlorates, le même rôle que les huiles animales et végétales.

Quand le dérivé nitré employé est l'acide picrique, on n'a pas d'intérêt à l'ajouter sous forme d'acide picrique qui décompose le savon ammoniacal pour donner de l'acide libre et du picrate d'ammoniaque. Il est préférable d'ajouter directement le picrate d'ammoniaque.

Exemple :

Chlorate de potasse	800 gr.
Oléate d'ammoniaque	110 —
Nitronaphtaline	100 —

Sur les celluloses nitrées supérieures.

Par **M. C. Hoitsema.**
Professeur à l'Académie militaire de Bréda.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 173).

Nos connaissances sur la production de nitro-celluloses déterminées et sur le mode d'emploi de ces nitro-celluloses suivant leur degré de nitration sont assez restreintes. Nous n'avons même que des notions assez vagues sur le mécanisme chimique de la transformation de la cellulose en dérivé nitré, aussi bien que sur la nature des produits intermédiaires de la nitration. Nous connaissons la composition exacte du coton purifié. Nous savons que, sous l'action de l'acide nitrique, ce coton donne des composés que nous considérons à juste titre comme des nitrates. Nous savons également que la composition de ce dérivé nitré dépend de certains facteurs tels que : température et durée de la réaction, concentration et pureté de l'acide nitrique, présence d'un corps très avide d'eau (acide sulfurique) en proportion plus ou moins considérable (1).

Au début, on s'est habitué à admettre que, sous l'action de l'acide nitrique, la cellulose fixait dans sa molécule un ou plusieurs groupes AzO^3, et qu'elle donnait ainsi, suivant les cas, de la mono —, di —, tri — *nitro*-cellulose.

A la suite de ses recherches bien connues, Eder (2) a été conduit à doubler la formule chimique de la cellulose, ce qui expliquerait la formation possible de mono-, di-, tri-, tétra, penta-et hexa-nitrate. Il ne faut pas être bien sceptique pour mettre en doute l'exactitude des conclusions de Eder. En fait, l'existence, en tant qu'individus chimiques, de mono-, di-, etc., nitrates n'est rien moins que certaine.

Un fait seul nous est connu d'une façon indubitable ; c'est que, sous l'action de l'acide nitrique, la cellulose donne des composés dont la teneur en azote peut atteindre 14,14 %, ce qui correspondrait à la formule $C^6H^7O^2(AzO^3)^3$. (En France, on admet, d'après les analyses de Vieille, que la teneur maximum en azote est de 13,5 %, ce qui correspond à la formule $C^{24}H^{29}O^9(AzO^3)^{11}$.

Cette limite peut-elle être considérée comme absolue, ou bien faut-il admettre seulement qu'elle ne peut être dépassée dans les conditions ordinaires où l'on opère la nitration de la cellulose ? C'est précisément en variant les conditions de la nitration que j'ai cherché à jeter quelque lumière sur cet intéressant problème.

Si la série des dérivés nitrés de la cellulose pouvait être étendue, les nouveaux corps réalisés jouiraient évidemment de propriétés spéciales, différentes de celles des dérivés nitrés inférieurs, et il est naturel d'admettre que la variation de ces propriétés suivrait, dans un certain rapport, la variation de teneur en azote. A ce point de vue, l'une des propriétés les plus caractéristiques est le dégagement de chaleur produit par la décomposition explosive. On sait, en effet, que cette quantité de chaleur augmente avec la teneur en azote du produit.

D'après Macnab et Ristori (3), l'explosion de 1 kilogramme de fulmi-coton à 13,3 % d'azote dégage 1061 calories pour une densité de charge (quotient du poids de la charge, exprimé en kilogrammes, par son volume exprimé en litres) égale à 4 : 488 (4). Pour une nitro-cellulose à 12,8 % d'azote, les résultats expérimentaux de Sarrau (5), interpolés pour la même densité de charge, indiquent un dégagement de chaleur de 1017 calories.

Mallard et Le Chatelier (6), en se basant sur les équations de Sarrau et Vieille (7), ont calculé la chaleur dégagée par l'explosion de 1 kilogramme de nitro-cellulose à 13,3 % d'azote (formule $C^{24}H^{29}Az^{11}O^{42}$). Cette quantité de chaleur est égale à 1037 calories pour de fortes densités de charges. Pour le coton-collodion à 11,1 % d'azote (formule $C^{24}H^{32}Az^8O^{16}$) la quantité de chaleur dégagée est de 722 calories. Enfin, les expériences de Macnab et Ristori sur des mélanges de nitroglycérine et de fulmi-coton confirment pleinement l'hypothèse d'un accroissement de chaleur dégagée lorsque la teneur en azote augmente.

Un autre facteur très intéressant est le volume de gaz dégagés par l'explosion. Or, ce volume augmente également avec la teneur en azote.

Si donc on parvenait à réaliser une nitration supérieure à celle obtenue jusqu'ici, on devrait observer pour le corps obtenu des constantes plus élevées. Inversement, l'apparition de constantes supérieures à celles obtenues jusqu'ici laisserait supposer l'existence de celluloses plus nitrées que celles qu'on fabrique aujourd'hui. Le terme supérieur actuellement connu étant représenté par la formule empirique $C^6H^7O^2(AzO^3)^3$, on pourrait donc obtenir un dérivé tel que $C^6H^5(AzO^3)^5$.

Le résultat de mes recherches expérimentales sur ce sujet est cependant resté négatif. Si je les expose ici, c'est pour indiquer qu'il n'y a pas lieu de pousser plus loin cette investigation.

Au cours de ces recherches, j'ai reçu communication d'une note de M. H. O. Warren (8), relative à la découverte d'une cellulose nitrée supérieure, à laquelle cet auteur donnait le nom de « tétranitrocellulose » ; mais je me borne à cette simple mention, puisque des recherches encore plus récentes ont démontré l'inanité de cette découverte.

Dans mes expériences, je me suis servi de fulmi coton hollandais pour torpilles. Ce fulmi-coton contenait 12,5 à 12,6 % d'azote. L'azote a toujours été dosé à l'état de bioxyde AzO au moyen de l'acide chlo-

(1) Vieille. — *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, II, 212 (1883). — Bruley : *Ibid.*, VIII, 111, (1895).
(2) *Berichte*, XIII, 169, (1880). — (3) *Proceed. Roy. Soc.*, LVI, 16 (1894). — (4) La chaleur dégagée augmente un peu avec la densité de charge. — (5) *Sarrau : Théorie des Explosifs.* — (6) *Mémor. des Poudres et Salpêtres*, II, 452. — (7) *Mémor. des Poudres et Salpêtres*, II, 126.
(8) *Chem. News*, LXXIV, 239 ; *Moniteur scientifique*, 1898, p. 52.

rhydrique et du sulfate ferreux. J'ai obtenu des résultats identiques, soit que j'aie déplacé l'airdu ballon par une ébullition prolongée (Eder), soit que je l'aie déplacé par un courant d'acide carbonique (Vieille).

I. — 15 parties d'acide nitrique jaune rougeâtre (densité : 1,52) ont été mélangées avec 10 parties d'anhydride phosphorique P^2O^5. Dans ce mélange on a maintenu une partie de fulmi-coton pendant trois jours et demi à la température ordinaire. Le produit a été filtré sur un filtre en nitrocellulose, lavé et séché à 60°C. Teneur en azote : 13,5 — 13,6 °/₀.

II. — 15 parties d'acide nitrique comme dans le cas précédent mélangées avec deux parties d'anhydride sulfurique SO^3. Dans le mélange on a plongé une partie de fulmi-coton pendant trois jours et demi à la température ordinaire. Lavé et séché à 60°C. Teneur en azote : 13,5 — 13,7, — 13,7 °/₀.

III. — J'ai employé des cristaux d'acide azotique Az^2O^5 obtenus en condensant les vapeurs produites par la distillation de l'acide nitrique précédent avec de l'anhydride phosphorique. Ces cristaux ont été mélangés avec du fulmi-coton, et le mélange a été abandonné pendant deux jours à la température de 0°C. ou à une température inférieure. Au bout de ce temps, le mélange a été abandonné à l'air jusqu'à ce qu'il ait absorbé une proportion d'humidité permettant de le laver sans danger. Il a été séché à une température inférieure à 60°C. Teneur en azote : 13,9 — 13,9 °/₀.

IV. — L'eau-mère des cristaux d'anhydride azotique a été mélangée avec une très petite quantité de fulmi-coton, et le tout a été abandonné pendant deux jours à la température ordinaire. Le produit a été lavé et séché au-dessous de 60°C. Teneur en azote : 14,0 — 14,0 °/₀.

V. — A 100 centimètres cubes du liquide résiduel provenant de la préparation de l'anhydride azotique, on a ajouté 10 grammes environ de fulmi-coton, et le tout a été abondonné pendant deux jours à la température de 40-45°C. On a observé un dégagement de vapeurs nitreuses. Le produit a été lavé et séché au-dessous de 60°C. Teneur en azote : 13,8 — 13,8 °/₀.

VI. — D'après les indications de Warren, j'ai mélangé 8 parties d'acide sulfurique ($d = 1,84$) avec 8 parties d'anhydride phosphorique et 8 parties d'acide nitrique ($d = 1,52$). Dans ce mélange j'ai maintenu 1 partie de fulmi-coton pendant trois jours à la température ordinaire. Le produit a été lavé et séché au-dessous de 60°C. Teneur en azote : 13,0 — 13,0 °/₀.

En somme, le produit le plus fortement nitré accusait une teneur en azote de 14 °/₀. (Le trinitrate correspond à 14,1 °/₀). La production de dérivés nitrés supérieurs reste donc problématique.

Dosage du perchlorate dans les salpêtres employés à la fabrication des explosifs.

Par **M. R. Selckmann.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 101).

On connaît maintenant l'influence que peut avoir la présence du perchlorate dans le salpêtre employé à la fabrication des explosifs (1). L'essai de cette matière première doit donc toujours comporter un dosage du perchlorate.

La méthode la plus usuelle de dosage du perchlorate de potasse dans le salpêtre consiste à déterminer la teneur de l'échantillon en chlore (de chlorure) avant et après fusion. La différence des deux dosages donne le chlore du perchlorate. Cette méthode, indiquée par Spollema (2), exige environ deux heures de fusion. En outre, il est difficile de savoir à quel moment la totalité du perchlorate est transformée en chlorure.

Un moyen simple d'accélérer la décomposition du perchlorate consiste à fondre l'échantillon en présence d'un corps susceptible d'absorber l'oxygène qui se dégage. A ce point de vue, la substance la plus avantageuse paraît être le plomb métallique. Si l'on fond l'échantillon de salpêtre avec du plomb métallique, celui-ci est oxydé à une température peu supérieure à son point de fusion. On peut même conduire l'opération de telle sorte qu'il ne se dégage pas trace d'oxygène à l'état gazeux ; mais cette précaution n'est pas indispensable. L'oxyde de plomb formé diminue la fusibilité des chlorures qui prennent naissance par suite de la décomposition du perchlorate. Dans ces conditions, on évite les pertes de chlore signalées par F. Winteler (3) dans sa critique du procédé Erck, et la durée totale de la fusion n'excède pas quinze à vingt minutes.

On opère de la façon suivante :

On place 5 à 10 grammes de salpêtre dans un creuset en porcelaine de 40 à 50 centimètres cubes de capacité, et l'on ajoute un poids de plomb (en tournure) égal à trois ou à quatre fois le poids de la prise d'essai. On chauffe doucement : le sel fond le premier, le plomb fond à son tour, et les deux corps entrent en réaction, ce que l'on observe au dégagement de gaz et à la formation d'une couche d'oxyde de plomb à la surface du bain. On agite avec un fil de cuivre, de manière à renouveler les surfaces de contact, et l'on règle la flamme de telle sorte que le dégagement gazeux soit aussi faible que possible, sans toutefois cesser complétement. La masse s'épaissit peu à peu, et les bulles gazeuses deviennent rares. Ce point est atteint au bout de dix à quinze minutes de chauffe. On peut alors élever la température jusqu'à ce que le fond du creuset soit porté au rouge sombre, et l'on prolonge encore l'opération pendant une ou deux minutes, pour assurer la décomposition complète du perchlorate de potasse. Il faut éviter de pousser le chauffage trop loin, car la fusion simultanée du chlorure et de l'oxyde donne un corps difficilement décomposable.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1898, p. 56.
(2) *Chem. Zeit.*, XX, 1002. — (3) *Chem. Zeit.*, XXI, 75.

Après refroidissement, la masse fondue est reprise par l'eau bouillante. Dans le cas seul où la fusion a été faite à très basse température, tout le chlore se trouve en solution ; quant au résidu insoluble, il est formé d'oxyde rouge de plomb et de plomb métallique en globules. Mais, le plus souvent, il se forme une combinaison d'oxyde et de chlorure de plomb, insoluble dans l'eau, et que l'on reconnait déjà à la couleur jaune du produit. On pourrait dissoudre cette combinaison en traitant le résidu par l'acide nitrique dilué ; mais, dans ce cas, les pertes de chlore par volatilisation sont à craindre. Il est bien préférable de reprendre la masse fondue par de l'eau chaude à laquelle on ajoute 2 à 3 grammes de bicarbonate de soude ou 10 centimètres cubes de soude caustique à 20 % (exempte de chlore). On chauffe quelque temps et l'on filtre. Le liquide filtré est acidulé par l'acide nitrique et précipité par le nitrate d'argent.

Dans le cas qui nous occupe, il est indispensable de doser le chlore gravimétriquement, car, en présence d'acide nitrique, le titrage volumétrique proposé par Volhard fournit des résultats inexacts. Je crois inutile d'insister sur la précision qu'exige ce dosage, puisque, pour calculer le perchlorate, on devra multiplier par 3,9 la différence des deux résultats fournis par les dosages avant et après fusion.

Je donne ci-dessous quelques résultats d'analyses effectuées sur des mélanges connus de nitrate de potasse (ou de soude), de chlorure de sodium et de perchlorate de potasse. Dans toutes ces expériences, j'ai opéré la fusion sur une lampe de Berzelius à alcool, dont la flamme avait 4 à 5 centimètres de hauteur. J'ai opéré, dans chaque cas, sur 5 grammes de salpêtre, et j'ai employé 15 à 16 grammes de plomb métallique. Ces mélanges représentent en général la composition d'un salpêtre du Chili à 2 % de chlorure de sodium et 2 % de perchlorate.

Employé			Chlore total		Trouvé Perchlorate de potasse
AzO^3Na	NaCl	$KClO^4$	Calculé	Trouvé	
(grammes)	(grammes)	(grammes)	(grammes)	(grammes)	(grammes)
5	0,0000	0,3021	0,07743	0,0777	0,3033
5	0,0000	0,2792	0,0716	0,0715	0,2789
5	0,1052	0,0990	0,08914	0,0894	0,0998
5	0,1136	0,1046	0,09567	0,0957	0,1048
5	0,0958	0,1268	0,0906	0,6906	0,1268
5	8,1654	0,1068	0,1278	0,1272	0,1053
AzO^3K	—	—	—	—	—
5	0,0000	0,2328	0,0597	0,0595	0,2321
5	0,0000	0,3714	0,0954	0,0942	0,3675

Avec le nitrate de soude, la décomposition intégrale du perchlorate est très facile. Avec le nitrate de potasse, il est essentiel d'éviter avec le plus grand soin toute élévation excessive de température. Si l'on chauffe trop fort, la masse est portée subitement à l'incandescence avec dégagement de vapeurs blanches, et il se forme des concrétions dures, difficiles à décomposer. D'une façon générale, dans le cas du salpêtre potassique, il est préférable de chauffer plus doucement et de prolonger l'opération pendant une demi-heure environ.

La fabrication de la cordite à la poudrerie de Waltham Abbey.

Par **M. E. W. Anderson.**

(*Institution of Civil Engineers. — Engineering*, 1898, p. 94).

On sait que le mélange qui sert à la fabrication de la cordite est composé de 58 parties de nitroglycérine, 37 parties de fulmi-coton et 5 parties de vaseline, avec 20,83 parties d'acétone jouant simplement le rôle de solvant et que l'on élimine par le séchage final. Cet explosif est généralement préparé sous forme de cordes de diamètres variables, dont les dimensions sont calculées suivant les différents types d'armes. La charge d'un canon se compose d'un certain nombre de ces cordes fortement pressées les unes contre les autres de manière à réaliser une densité de charge convenable.

On obtient également la cordite en feuilles circulaires minces pour le chargement des cartouches à blanc, et en tubes courts pour la préparation des amorces de cartouches.

A Waltham Abbey, la fabrication de la cordite comprend les sept opérations suivantes :

1° Malaxage du fulmi-coton et de la nitroglycérine ; 2° Incorporation de l'acétone et de la vaseline ; 3° Pressage ; 4° Laminage ou découpage ; 5° Séchage ; 6° Mélangeage ; 7° Encartouchage.

Le fulmi-coton et la nitroglycérine sont toujours mélangés à la main. Le fulmi-coton, qui arrive de l'étuve sous forme de cylindres faiblement comprimés, est sommairement déchiqueté dans une cuve où l'on verse alors la quantité calculée de nitroglycérine. Le tout est pétri à la main jusqu'à ce que le mélange soit parfaitement homogène. La pâte ainsi obtenue est relativement stable ; sa manipulation et son transport ne présentent pas de dangers.

L'incorporation de l'acétone et de la vaseline se fait dans des pétrins mécaniques. On y place d'abord une certaine quantité de pâte sur laquelle on verse peu à peu l'acétone en même temps que l'appareil fonctionne. Au bout de trois heures et demie on ajoute la vaseline, et le pétrissage est encore prolongé pendant une nouvelle période de trois heures et demie. On fait alors basculer le pétrin, et l'on reçoit la pâte dans des caisses fermées où elle séjourne jusqu'à l'opération suivante.

La mise en corde s'opère en chargeant la pâte dans un cylindre muni d'un piston et dont le fond est percé d'un orifice de diamètre convenable. Les premiers essais avaient été faits au moyen de petites presses à vis manœuvrées à la main. Plus tard, on construisit une petite presse à vapeur qui donna d'assez bons résultats. Une grande presse à vapeur fut même mise en service à l'arsenal de Woolwich, puis transportée à Waltham Abbey où elle fonctionne encore. Enfin, on construisit des presses de plus petit modèle, spécialement affectées à la fabrication de la cordite pour le fusil Lee-Metford. Ce type de presse est encore en usage et n'a subi que de très légères modifications. Les seuls accidents enregistrés à la poudrerie de Waltham Abbey sont attribuables aux presses hydrauliques à action directe, tandis que les presses à vis n'en ont jamais occasionné aucun. Bien que ces accidents soient d'importance minime, les presses à action directe de Waltham Abbey sont enfermées dans une enveloppe protectrice ; les presses à vis fonctionnent à l'air libre.

La cordite, telle qu'elle sort des petites presses, est prise par un dévidoir dont la charge est toujours la même. Cette charge une fois atteinte, le dévidoir est enlevé et remplacé par un autre. On coupe alors la charge, sur le dévidoir même, suivant deux génératrices opposées, et l'on place les cordes ainsi obtenues sur des cadres perforés que l'on porte à l'étuve. Pour les cordes de gros diamètre, on n'emploie pas de dévidoirs, et le découpage se fait automatiquement à mesure que la pâte s'échappe de la presse.

Le séchage dure de trois jours et demi à quinze jours suivant le diamètre des cordes. La température de l'étuve est maintenue à 98–100°F

Après le séchage, la fabrication proprement dite est terminée. Mais il reste à faire une sélection des cordes de différents diamètres, et à les combiner entre elles pour réaliser des charges susceptibles de fournir des résultats uniformes. Pour le chargement des cartouches du fusil de guerre, on tord ensemble dix cordes en montant dix dévidoirs sur un dévidoir plus grand ; puis on tord de nouveau six de ces nouvelles cordes de manière à obtenir une corde de soixante torons. Pour le chargement des gargousses, les cordes sont préparées à la main. Enfin, pour le chargement des cartouches à blanc, la corde est découpée perpendiculairement à son axe en rondelles minces que l'on empile dans les étuis.

Sur la nitration des hydrates de carbone susceptibles d'être employés dans la fabrication des explosifs, par MM. Will et F. Lenze (*Berichte*, 1898, p. 68).

On a relaté, à plusieurs reprises, des explosions de fulmi-coton dont il était impossible de déterminer exactement les causes. Etant donné que la cellulose, traitée par les acides dilués, se transforme en sucre, les auteurs ont pensé que le fulmi-coton était peut-être susceptible de contenir, parfois, des sucres nitrés moins stables que la nitrocellulose elle-même. Dans l'espoir de jeter quelque lumière sur cette question, ils ont soumis à un examen systématique les dérivés nitrés des différents hydrates de carbone, et, en particulier, des sucres.

D'une façon générale, ces dérivés nitrés ont été préparés en dissolvant l'hydrate de carbone finement divisé dans l'acide nitrique de densité 1,52, refroidi à 0°C., et en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique ($d = 1{,}84$) au mélange. Presque toujours, il se produisait un trouble, tantôt immédiatement, tantôt au bout de quelques minutes ; puis il se séparait des gouttes huileuses. Dans le cas du rhamnose, c'était un précipité solide qui se formait. Les produits de nitration étaient lavés avec soin à l'eau glacée.

En général, les dérivés nitrés ainsi préparés sont solubles dans l'acétone, l'acide acétique glacial et l'alcool, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole. Ils sont facilement solubles dans l'acide nitrique concentré, et reprécipitables par l'acide sulfurique concentré. A froid, l'acide chlorhydrique ne les dissout pas ; à chaud, il les décompose avec dégagement de chlore. Bouillis avec de l'eau, ils se décomposent avec dégagement d'oxydes d'azote, et passent lentement en solution. Leurs éthers sont facilement décomposés par les alcalis avec formation de produits contenant peu ou point d'azote. Ils réduisent la liqueur de Fehling à chaud et dévient la lumière polarisée. Si on les chauffe lentement, ils se décomposent entre 120 et 140°C., et détonent si l'on élève brusquement la température au-dessus de ce point. La décomposition se produit à la température de 50°C. au bout d'un temps très long, et même à la température ordinaire lorsque ces corps sont exposés à la lumière solaire.

1. *Sucres primaires.* — Les pentoses ont donné des tétranitrates. Le tétranitrorhamnose a pour formule $C^6H^8O^{13}Az^4$. Il fond à 155°C. $[\alpha]_D = -68°4$ en solution à 2,3 % dans l'alcool méthylique (à la température de 20°C.). Maintenu à la température de 50°C., il a perdu 1,2 % de son poids en un mois.

Tétranitrate d'arabinose $C^5H^6O^5(AzO^2)^4$: cristaux incolores fondant à 85°, se décomposant à 120° $[\alpha]_D = -108°,3$ en solution fraîchement préparée à 4,4 % dans l'alcool. Au bout de 20 heures $[\alpha]_D = -90°$. Au bout de 24 heures, ce corps perd 1,4 % de son poids ; au bout de quatre jours 40 %.

Le xylose a donné un mélange fondant à 141°C. et probablement formé d'un tétranitrate et d'un dinitrate de xylose (anhydride) $C^6H^6O^4(AzO^2)^2$, fondant entre 75 et 80°.

Les hexoses ont fourni des pentanitrates. Le pentanitrate de glucose $C^6H^7O^6(AzO^2)^5$ se décompose à 135° et perd environ 38 % de son poids au bout de 24 heures d'exposition à la température de 50°C. $[\alpha]_D = +98°,7$ en solution alcoolique à 6 %.

Le galactose a donné deux pentranitrates. Le moins soluble fond à 115–116°, se décompose à 126° et perd environ 42 % de son poids après 10 jours d'exposition à 50°C. $[\alpha]_D = +124°,7$ en solution à 6 %.

L'autre pentranitrate fond à 72°-73°, se décompose à 120° et perd 11,7 % de son poids après 24 heures d'exposition à 50°C. $[\alpha]_D = -57°$ en solution à 6,7 %.

Le pentanitrate de mannose fond à 81°-82°, se décompose à 124° et perd 46 % de son poids après 24 heures d'exposition à 50°. $[\alpha]_D = +93°,3$ en solution à 5 %.

Le groupe des kétoses se comporte tout autrement que celui des aldoses. Au lieu de pentanitrates, la nitration ne fournit que des anhydrides, probablement grâce à la facile décomposition des corps primitivement formés.

Le lévulose (nitré à 15° au lieu de 0°C.) a fourni deux trinitrates $C^6H^7O^5(AzO^2)^3$. L'α-trinitrate de lévulose fond à 137°-139°, se décompose à 145° et, après six mois d'exposition à la température de 50°C., ne change pas sensiblement de poids. [α]D = + 62° en solution à 1 %. Le β-trinitrate se décompose à 135° et perd 1 à 3 % de son poids après huit jours d'exposition à 50°C. [α]D = + 20° en solution à 5 %.

Le sorbinose n'a donné qu'un seul trinitrate dont la composition correspond à l'anhydride du sorbinose trinitré $C^6H^7O^5(AzO^2)^3$. Ce trinitrate fond à 40°-45°C.

Parmi les heptoses, l'α-glucoheptose de Fischer a été soumis à la nitration. On a obtenu un hexanitrate $C^7H^8O^7(AzO^2)^6$, qui fond à 100°C. [α]D = + 104°,8 en solution à 3,4 %.

2. *Glucosides.* — On a étudié quelques représentants des glucosides simples ne contenant pas de groupe aldéhydique.

L'α-méthylglucoside a donné un tétranitrate $(C^7H^{10}O^6AzO^2)^4$, qui fond à 49°-50°, se décompose à 155° et perd environ 0,7 % de son poids après cinq jours d'exposition à 50°C.

L'α-méthyl-*d*-mannosite a fourni un tétranitrate analogue.

3. *Sucres secondaires.* — Le sucre de canne a fourni un octonitrate $C^{12}H^{14}O^{11}(AzO^2)^8$, qui fond à 28-29°, se décompose à 135° et perd 11 % de son poids à 50° au bout de trois jours. [α]D = + 32°,2 en solution alcoolique à 3,4 %.

Le lactose a donné un octonitrate qui fond à 135° et perd 0,7 % de son poids à 50°C. au bout de huit jours, et 40 % au bout de quarante jours. Les auteurs ont cherché à modifier la méthode de nitration en vue de préparer le trinitrate décrit par Gélis (*Jour. Russ. Phys. Chem. Ges.*, XIV, 253), mais sans succès.

Le maltose donne également un octonitrate, $C^{12}H^{14}O^{11}(AzO^2)^8$, qui fond à 163°-164° et se décompose à la même température. A 50° il perd 1,3 % de son poids au bout de onze jours et 23 % au bout de quarante-trois jours [α]D = + 128°,6 en solution à 3,5 %.

Le tréhalose donne un octonitrate fondant à 124° et se décomposant à 136°.

4. *Sucres tertiaires.* — Le raffinose donne un dérivé contenant onze groupes nitro $C^{18}H^{21}O^{16}(AzO^2)^{11}$. Ce corps fond entre 55 et 65° [α]D = + 94°,9 en solution à 3,6 %. Il se décompose à 136° et perd 9 % de son poids à 50° au bout de trois jours.

5. *Amidon.* — L'amidon a fourni un hexanitrate en poudre blanche. A l'état pur, ce corps n'a montré aucun signe d'altération après six mois d'exposition à la température de 50°. Il se décompose à 194° sans fondre.

6. *Gomme de bois.* — Il a été impossible de préparer un produit nitré pur. Le corps obtenu est probablement un mélange de mono et de dinitrate.

En résumé, les hexoses sont moins stables que les bioses ; les anhydrides sont plus stables que les nitrates normaux. Ce fait présente un grand intérêt au point de vue de la stabilité du fulmi-coton, puisque les impuretés les moins stables de ce corps ne peuvent être décomposées et éliminées que par une ébullition prolongée avec l'eau, tandis qu'elles sont, au contraire, très facilement solubles dans l'alcool.

Transformations chimiques résultant de l'explosion des dérivés nitrés en présence de composés oxygénés, par M. C. Göttig (*Berichte*, 1898, p. 25).

L'auteur a étudié les produits de décomposition d'une poudre dont voici la formule :

Nitrate de baryum	9,83 %
Nitrotoluène	22,22 —
Nitrocellulose	67,96 —

Après explosion, le résidu contenait :

Matière organique (charbon de bois)	9,51 %
Carbonate de baryum	64,44 —
Résidu insoluble dans les acides } Carbonates alcalins } Oxyde de fer }	26,05 —

Pour l'étude des gaz dégagés, l'explosion de la poudre a été déterminée par l'étincelle électrique dans un récipient clos. Les gaz ont été recueillis et analysés par les méthodes ordinaires L'humidité qu'ils contenaient a été déterminée, d'une part en pesant l'eau condensée, d'autre part en mesurant l'accroissement du volume gazeux lorsque l'eudiomètre était placé dans la vapeur.

La composition de ces gaz était la suivante :

Vapeur nitreuse	8,22 % (en poids)	Hydrogène	0,10 % (en poids)
Acide carbonique	30,89 — —	Azote	10,55 — —
Oxyde de carbone	25,71 — —	Vapeur d'eau	8,64 — —
Méthane	3,69 — —	Résidu	12,20 — —

En se basant sur ces chiffres, et en adoptant pour la nitrocellulose la formule d'Eder, l'auteur a établi la composition moléculaire de la poudre de la façon suivante :

11 molécules	$C^{12}H^{14}(AzO^2O)^6O^4$	= 11,594	= 6,534 parties en poids
10 —	$C^6H^2(AzO^2)^3CH^3$	= 10,227	= 2,270 —
4 —	$Ba(AzO^3)^2$	= 4,261	= 1,044 —
			9,848

La décomposition provoquée par l'explosion peut alors être représentée par l'équation :

$$11C^{12}H^{14}(AzO^3)^6O^4 + 10C^6H^2(AzO^2)^3CH^3 + 4Ba(AzO^3)^2 =$$
$$4BaCO^3 + 49H^2O + 9C + 93CO + 72CO^2 + 28AzO + 10H + 24CH^4 + 76Az$$

La poudre étudiée par l'auteur présente en Allemagne un assez grand intérêt, puisqu'elle est aujourd'hui d'une fabrication courante.

BIÈRE. — FERMENTATION

Action des levures de bière sur le lait.

Par **M. Boullanger.**

(*Ann. Institut Pasteur*).

Les travaux de Lindner ont montré que certaines levures pouvaient, avec le temps, liquéfier la gélatine, mais ordinairement au bout de longtemps, par exemple 2 mois pour la levure de Frohberg, tandis que d'autres étaient incapables de produire cette action. D'autre part, en présence du lait, certaines levures s'attaquent plus fortement à la caséine qu'au lactose ; elles coagulent la caséine, puis redissolvent le coagulum à l'aide d'une diastase agissant comme la caséase de M. Duclaux. On se propose d'étudier l'action de diverses levures pures sur du lait stérilisé, en voyant s'il y a une relation entre l'action sur la caséine et celle exercée sur la gélatine des cultures sur plaque.

Le lait a été dégraissé aussi complètement que possible, puis stérilisé à l'autoclave, et ensemencé avec diverses levures pures. Pendant les trois premiers mois, l'aspect des ballons s'est peu modifié, puis certains d'entre eux ont commencé par devenir plus jaunes, puis bruns comme du pain d'épices ; d'autres ballons au contraire s'étaient à peine modifiés.

Deux levures, Frohberg et Meurant, au bout de 14 mois, avaient entièrement redissous le coagulum formé ; après quelques mois, le liquide clair redevenu presque limpide, avec la couleur du bouillon de viande. Pour Lœwenbrau et Neunkirchen, les liquides étaient simplement devenus un peu jaunâtres, tandis que le témoin restait blanc. L'examen du dépôt a montré que les cultures étaient restées pures. On a séparé et mesuré le lait restant, et on a fait l'analyse sur le liquide tel quel par les méthodes de Duclaux. Une partie du liquide a été filtrée à travers une bougie de porcelaine, et dans le liquide filtré on a dosé le sucre de lait, les cendres et le résidu sec ; par différence on a la caséine dissoute ; d'autre part, on a dosé le résidu solide et les cendres dans le liquide non filtré, et, en négligeant la faible dose de matière grasse restée dans le liquide, on en déduit la caséine totale. On a déterminé l'ammoniaque combinée, à l'aide de la magnésie calcinée, après avoir vérifié que ce procédé donnait les mêmes résultats que la distillation du liquide dans le vide à 35° après addition de carbonate de soude.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant.

	Durée de liquéfaction en mois	Lactose	Caséine dissoute	Caséine totale	Mat. minér. diss.	Ammoniaque en centigr.
Témoin	»	50,2	5,2	34.6	5,0	7,6
Frohberg	2	47,2	16,2	31,0	4,0	24,8
Meurant.	2	48,1	15,8	28 4	4,2	52,0
Riga X	4	48,8	12,1	30.4	4,7	33,8
Copenhague, 48 . .	3	49.1	11,9	28,8	4,6	46,4
Bruxelles	3,5	49.2	11,5	30,6	4,3	29,3
Weihenstephan . .	4,5	50 2	11,1	28,9	4,6	47,5
Lœvenbrau. . . .	plus de 6	49,5	8.8	29.2	4,8	38 8
Neunkirchen . . .	id.	49,3	8,2	30,6	4,9	29,7

Les variations de la caséine totale sont beaucoup plus grandes que celles du lactose, quoique celui-ci ait été attaqué dans tous les cas. Toutes les levures ont solubilisé de la caséine, mais les plus actives sont aussi celles qui, comme Frohberg et Meurant, liquéfient le plus vite la gélatine.

Une fois solubilisée, la caséine passe dans la cellule ; elle est dégradée pour aboutir, comme produits finaux, aux sels ammoniacaux et à l'acide carbonique ; si l'on prend comme mesure de l'action nutritive la dose d'ammoniaque, on constate que les quantités d'ammoniaque formées ne sont pas dans le même ordre que celles de caséine solubilisée.

Par exemple, Frohberg a donné beaucoup de caséine soluble et peu d'ammoniaque, tandis que Lœwenbrau s'est comportée d'une façon tout à fait inverse. C'est-à-dire que, pour Frohberg, la levure a très peu utilisé la caséine dissoute en abondance, tandis que pour Lœwenbrau, une forte proportion de la caséine soluble a été employée à la nutrition et ramenée à l'état de sel ammoniacal.

En résumé, le processus de transformation est, pour les levures, le même que celui que se produit avec certaines bactéries produisant abondamment de la caséine, mais pour les levures la transformation est très lente.

Variations des matières grasses pendant la germination.

Par **M. Wallerstein.**

(*W. fur Brauerei*, 1897, p. 4881).

On considère généralement la germination comme un ensemble de phénomènes d'oxydation, de l'eau et de l'acide carbonique étant formés aux dépens de l'amidon et de la matière grasse. On ne connaît pas exactement ce processus, et l'auteur se propose de l'étudier aussi exactement que possible pour l'orge.

Des recherches antérieures ont montré que la matière grasse de l'orge n'est pas constituée par une substance chimique unique, mais qu'elle comprend, en dehors des acides gras, de la cholestérine et de la lécithine. L'auteur examine l'orge, l'orge trempée, le malt vert à divers moments. L'orge est trempée 110 heures, et la germination dure 9 jours. L'orge telle quelle, l'orge trempée et le malt vert après 6 jours sont séchés, passés au moulin et épuisés par l'éther. Pour le malt vert, on examine séparément le grain et les radicelles. L'éther est évaporé, le résidu repris par l'éther pour éliminer les hydrates de carbone, sels, matières provenant des germes.

On constate que :

1° La matière grasse de l'orge se présente sous forme d'une huile jaune claire, qui laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux très fins, couverts par une huile plus colorée ;

2° La matière grasse de l'orge trempée présente exactement les mêmes apparences ;

3° La graine du malt vert, après 6 jours de germination, est visqueuse et colorée en brun ; elle a une odeur rance, et ne laisse pas déposer de cristaux ;

4° La graine du malt vert terminé présente les mêmes caractères à peu près qu'au bout de 6 jours ;

5° Celle des radicelles est solide, brun noir, et douée d'une odeur désagréable.

Les proportions de matière grasse sont les suivantes :

Orge séchée à l'air	2,28 %
Orge trempée	2,07 »
Malt vert après six jours	1,91 »
Malt vert terminé	1,81 »
Radicelles	2,49 »

La germination amène donc une diminution du taux de matière grasse dans le grain.

L'auteur a cherché à déterminer la nature des diverses matières grasses ainsi obtenues, par le nombre d'acidité, l'indice de saponification, le nombre d'iode, le poids moléculaire moyen des acides gras, etc., enfin il a dosé la lécithine.

Le poids moléculaire des acides gras reste à peu près constant de l'orge au malt vert terminé ; l'indice de saponification décroît d'une façon continue de l'orge trempée au malt vert, et il est plus bas notablement pour les radicelles. La proportion d'acide gras libre est moindre pour l'orge trempée ; mais elle augmente ensuite, et, dans les radicelles, elle est à peu triple de ce qu'elle est dans l'orge elle-même. La dose de graine neutre suit une marche exactement inverse ; enfin la proportion de lécithine va en croissant, et, pour les radicelles, elle est plus que double de ce qu'elle est dans le malt vert ; elle atteint alors 12 %.

Recherches sur la fermentation alcoolique.

Par **M. Monier.**

(*Gazette médicale de Liège*, 1897, p. 401).

Pasteur a admis que la fermentation alcoolique était un phénomène essentiel de la vie de la levure, mais sans repousser l'existence d'un enzyme produisant cette transformation dans l'intérieur de la cellule. Il faut admettre, d'après cela, que cet enzyme se formerait dans la cellule au fur et à mesure des besoins, se consommerait pendant la fermentation, et n'existerait plus dans la cellule morte.

M. Buchner a émis des idées tout à fait opposées à la théorie de Pasteur, puisqu'il annonce l'isolement d'une zymase. Mais si cette zymase existe, on pourrait la précipiter par l'alcool, et la redissoudre dans l'eau, la solution possédant encore la propriété de provoquer la fermentation. Ce phénomène pourrait être obtenu même si la précipitation avait lieu au sein des cellules.

Nous avons préparé le suc de levure comme Buchner, mais au lieu de le filtrer, nous l'avons additionné d'alcool en quantité suffisante pour tuer les cellules éventuellement présentes, et pour précipiter le ferment. On a laissé l'alcool s'évaporer à la température ordinaire, puis on a ajouté le liquide restant à une solution de sucre ; aucune fermentation ne s'est produite, à l'ombre, au soleil, ou à une température peu élevée.

Une autre méthode de destruction des cellules a été employée. Entre deux porte-objets de microscope, on a placé une petite quantité de levure, et on a fait glisser les lames l'une sur l'autre, jusqu'à ce que l'examen microscopique ait montré que toutes les cellules étaient déchirées. Le même contrôle microscopique a montré qu'en broyant seulement les cellules avec du sable, comme l'a fait Buchner, un grand nombre restent intactes, ce qui peut être une cause d'erreur.

Toutes les cellules ayant été tuées mécaniquement, on les a placées dans l'eau, et l'infusion n'a fourni aucune apparence de fermentation dans une solution de sucre.

Enfin, on a suivi le procédé de préparation de Buchner : le suc a été filtré à la bougie Chamberland ; par la chaleur ou l'alcool, il laissait précipiter une assez forte proportion de matière azotée ; l'examen microscopique, aussi bien que les ensemencements, ont montré l'absence de tout organisme, et les essais de fermentation sur le sucre ont tous été négatifs.

M. Monier conclut donc qu'il existe un ferment capable de transformer le sucre en alcool et acide carbonique. Le sucre doit pénétrer à l'intérieur de la cellule, et provoque la sécrétion du ferment qu'il épuise au fur et à mesure de sa production. Le ferment ne peut plus se retrouver une fois que la levure n'est plus en contact avec le sucre ; c'est-à-dire que, comme l'a montré Pasteur, la fermentation est liée à la vie de la levure.

Dessiccation des grains sur une toile sans fin (Procédé Angèle).

Par **M. Hoffmann.**

(*W. für Br.*, N° 1277).

L'appareil se compose de 23 étages, et les grains parcourent en 38 minutes toute la longueur de la toile. On a pu modifier la marche de façon que ce chemin fût parcouru en 22 minutes. Les grains sont déversés à la partie supérieure de la toile par une trémie dont on peut régler le débit à volonté.

Le seul procédé commode pour le dosage de l'humidité est celui basé sur la détermination du poids de 1000 grains. Pour avoir plus d'exactitude, on doit employer 3000 grains. On n'obtient ainsi, bien entendu, que des taux d'humidité relatifs, puisqu'on calcule seulement les différences entre les poids de 1000 grains. En contrôlant ce procédé à l'aide du dosage ordinaire d'humidité, on trouve qu'en pesant 1000 grains on peut reconnaître aisément une variation d'humidité de 1 %, ce qui est suffisant pour la pratiquer.

On a opéré sur le blé, le seigle et l'orge, chaque fois avec 50 kilogrammes qui ont traversé l'appareil en 22 minutes quand la vitesse était maximum, et en 38 minutes pour la vitesse la plus faible.

La température était peu régulière, et dans les premiers essais elle atteignait 72-73°. Elle tomba ensuite à 50°, puis revint à 56° environ à la fin de l'expérience ; la température du grain était de 4 à 5° plus élevée que celle de la toile.

Blé. — Température dans le grain 77-78°, aération faible, perte d'humidité 3,5 %.

Seigle. — Marche lente, température 69-70°, perte d'humidité 5,3 %. En faisant passer deux fois les mêmes grains dans l'appareil, la perte totale d'humidité arrive à 8,2 %. Avec une aération plus forte, on arrive à enlever en un seul passage rapide 5,6 % d'eau, c'est-à-dire plus qu'en passant lentement et avec une faible aération.

Orge. — Température de l'orge 74-75°, aération faible, marche lente, perte d'eau 4,7 %. Avec une forte aération et un passage rapide, on obtient une perte de 8,1 %, même avec une température de 54-55° seulement.

En faisant subir à la même orge 4 passages, elle ne contient plus que 8,5 % d'eau et 90 % des grains ne germent plus.

Influence de la dessiccation de l'orge fraîche sur la germination.

Par **M. Brand.**

(*Zeitschrift für gesammte Brauwesen*).

La dessiccation artificielle n'a jamais donné de bons résultats dans les essais de laboratoire, tandis qu'industriellement elle a parfois réussi. M. Brand pense qu'il faut attribuer l'inégalité des résultats à des différences dans le degré de maturation, les conditions de récolte et même l'espèce d'orge, et aussi à ce que les produits gazeux de la vie du grain n'étaient pas éliminés. Il a donc procédé de la façon suivante : On a déterminé le pouvoir germinatif de l'orge, d'abord sur le grain tel quel, 2° après dessiccation de 10 heures à 25-30° sans aération, 3° après dessiccation par l'air sec. Entre les essais 1 et 2, on ne trouvait aucune différence, le pouvoir germinatif dans les deux cas était 21 %. Au contraire, l'échantillon traité par l'air sec avait une germination de

58 %, comptée au bout de trois jours. Les taux d'humidité étaient respectivement 14,86, 12,66 et 6,36 %.

En Écosse, la dessiccation préalable est indispensable, car les orges ont plus de 17 % d'eau. On opère dans une tourelle à un seul plateau, à une température de 40-45° pendant 6 à 12 heures.

Reichard pense que les orges mouillées sur champ ont les pores obstrués par des poussières et des microorganismes et qu'on pourrait améliorer la germination par un nettoyage convenable plutôt que par dessiccation. Il a constaté, en effet, que des orges ayant un pouvoir germinatif de 86 % au laboratoire donnaient 98 % en pratique, après un lavage et un nettoyage énergiques.

Extraction d'alcool de la cellulose et du bois.

Par **M. E. Simonsen.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, fasc. 9 et 10).

I. — Généralités

On ne trouve, dans la littérature chimique, que peu de données relatives a ce sujet; des recherches systématiques n'ont pas encore été faites, pour étudier l'action exercée par les différents facteurs qui entrent en jeu, notamment la quantité d'eau, la pression, la quantité d'acide, la durée.

Il est infiniment probable qu'avec les chaudières à haute pression que nous possédons actuellement, le temps qu'exige l'inversion pourra être considérablement diminué. Si, d'un autre côté, on parvenait à obtenir un fort rendement avec des matières premières comme la sciure de bois, on pourrait lutter avantageusement contre l'alcool de pommes de terre. La forte proportion d'eau — environ 75 % — que renferment les pommes de terre, ne constitue pas précisément une circonstance bien favorable, quoique leur amidon puisse être facilement transformé en sucre. A ce point de vue, le sapin avec 83,3 % de cellulose et de matières incrustantes, le pin avec 83,4 et le bouleau avec 83,7 %, constitueraient des matières fort précieuses, si l'on pouvait réaliser la transformation en sucre de la totalité ou, du moins, de la majeure partie de ces substances. Cependant, jusqu'à présent, on ne sait encore rien de bien précis touchant la question de la transformation des matières incrustantes (lignine) en sucre ; quant à la cellulose, il est certain qu'elle peut être invertie ; mais on ne sait pas encore jusqu'à quel point.

Le problème que je me suis proposé d'étudier était de voir si la cellulose peut être complètement invertie, en d'autres termes, quelle quantité de sucre on peut en extraire.

Comme matières premières je me suis servi, d'une part, de cellulose pure et sèche et, d'autre part, de sciure de bois ordinaire.

La plupart de mes essais ont été faits avec 40 grammes de cellulose et 100 de sciure de bois, et je me suis servi d'un autoclave Muencke de 25 atmosphères.

Après refroidissement, les matières soumises à l'expérience ont été exprimées et soigneusement lavées ; les liquides obtenus ont été dilués, neutralisés et titrés avec la solution de Fehling.

Il est encore difficile de dire si les résultats ainsi obtenus (titrage avec la solution de Fehling) sont vraiment dûs à du glucose et uniquement à cette substance. Je me propose de faire des essais de fermentation pour élucider cette question. Quoiqu'il en soit, les chiffres trouvés sont toujours exprimés en sucre.

Après avoir été portée à l'ébullition, la liqueur cellulosique était d'un jaune brunâtre et avait, dans les essais avec la cellulose pure, une odeur aromatique agréable, rappelant vaguement la vanilline. Dans les essais avec la sciure de bois, l'odeur était également agréable, mais moins prononcée et un peu différente : elle rappelait parfois le furfurol.

Ordinairement il se formait, au sein des liqueurs cellulosiques bouillies et filtrées, des précipités plus ou moins abondants, et souvent même le liquide devenait, déjà au bout de quelques minutes, trouble et opaque.

La soude caustique produisait une coloration noire ; les acides régénéraient la coloration jaune primitive.

II. — Inversion de la cellulose

Il y a lieu d'examiner ici l'action exercée par les 4 facteurs suivants : pression, quantité d'acide, durée et quantité d'eau.

1. *Influence de la durée et de la quantité d'acide.* — La pression seule varie, les 3 autres facteurs restant constants. Le rendement en sucre est calculé sur la cellulose sèche.

40 grammes de cellulose parfaitement sèche + 1080 centimètres cubes d'eau, durée = 4 heures.

a) La quantité d'acide = 8 % (calculée sur la cellulose), ou bien l'acide sulfurique employé avait une concentration de 0,3 %.

Essai	Pression	Rendement	Essai	Pression	Rendement
1	1,3 atm.	2,5 %	5	6 atm.	28,0 %
2	2,1 »	6,6 »	6	8 »	38,4 »
3	2,7 »	9,3 »	7	9 »	43,1 »
4	4	16,4 »	8	10 »	36,6 »

Comme on le voit, le rendement augmente avec la pression ; il atteint son maximum à 9 atmosphère, mais à partir de ce moment, il va en diminuant, ce qui, du reste, était à prévoir. En effet, une pression de 9 atmosphères correspond environ à 175°, et à cette température une destruction partielle de la substance ne peut être évitée.

b) La quantité d'acide = 12 %, c'est-à-dire que l'acide a une concentration de 0,45 %.

Essai	Pression	Rendement	Essai	Pression	Rendement
9	1,3 atm.	2,7 %	12	6 atm.	30,7 %
10	2,1 »	8,6 »	13	8 »	45,0 »
11	2,7 »	11,3 »	14	10 »	30,0 »

Ici, le maximum est atteint à 8 atmosphères.

c) La quantité d'acide = 16 %, c'est-à-dire que l'acide a une concentration de 0,6 %.

Essai	Pression	Rendement	Essai	Pression	Rendement
15	1,3 atm.	3,1 %	19	6 atm.	43,9 %
16	2,1 »	10,6 »	20	8 »	33,3 »
17	2,7 »	12,6 »	21	10 »	18,0 »
18	4 »	20,3 »			

Dans cette série d'essais, le maximum a déjà lieu à 6 atmosphères.

d) La quantité d'acide = 4 % ; l'acide a une concentration de 0,15 %.

Essai	Pression	Rendement	Essai	Pression	Rendement
22	6 atm.	21,5 %	25	12 atm.	38,4 %
23	8 »	30,5 »	26	14 »	20,0 »
24	10 »	35,0 »			

Un essai fait avec 25 % d'acide à 5 atmosphères n'a donné qu'un rendement maximum de 35,2 %. D'autres inversions ont été faites à 2 atmosphères en employant 20, 30 et 40 % d'acide, c'est-à-dire que l'acide avait une concentration de 0,8, 1,2 et 1,6 %.

Dans le premier cas on a eu un rendement de 10,4 %, dans le deuxième cas un rendement de 11,5 % et, en troisième lieu, 13,1 %.

La quantité d'acide est donc sans influence lorsque la pression est très faible.

Pour étudier le pouvoir invertissant d'autres acides, j'ai fait quelques essais avec 10 % d'acide oxalique, et j'ai eu un rendement de 7,3 % avec 2,1 atmosphères et 9,2 % avec 2,7 atmosphères.

L'acide employé en plus grande quantité, 20 %, donne un rendement un peu supérieur : 7,9 et 10,6 %, dans les mêmes conditions de pression.

Il en résulte que l'acide oxalique possède un pouvoir invertissant beaucoup moindre que l'acide sulfurique et, en examinant les résultats obtenus, on voit que l'acide à 0,45 — 0,6 % convient le mieux, si, bien entendu, on emploie la quantité d'eau dans les proportions indiquées (27 : 1). Le rendement maximum atteint alors 45 % avec une pression de 8 et de 6 atmosphères.

2. *Influence de la durée.* — On doit admettre qu'à basse pression une longue cuison exerce une action favorable, tandis que le contraire a lieu, lorsque la pression et, par conséquent, la température sont trop fortes.

Dans ce dernier cas, en effet, une partie de la substance est détruite, et l'excès de sucre que l'on obtient est perdu.

Pour voir l'action exercée par la durée, j'ai fait quelques essais qui, comparés aux essais 3, 11 et 17, ont donné les résultats suivants :

Pression = 2,7 atmosphères ; eau et cellulose comme précédemment.

a) L'acide avait une concentration de 0,3 % (= 8 % calculé sur la cellulose).

Essai	Durée	Rendement
3	4 heures	9,3 %
40	4 »	11,3 »
41	8 »	12,6 »

b) L'acide avait une concentration de 0,45 % (= 12 % calculé sur la cellulose).

Essai	Durée	Rendement
11 (42)	4 heures	11,3 %
43	6 »	13,6 »
44	8 »	15,3 »

c) L'acide avait une concentration de 0,6 % (= 16 % calculé sur la cellulose).

Essai	Durée	Rendement
17	4 heures	12,6 %
45	6 »	15,0 »
46	8 »	17,4 »

Il résulte de ces essais que le rendement croît lentement avec la durée.

Les essais suivants ont été faits à une pression de 4 atmosphères et avec une quantité d'eau moindre (17 : 1 au lieu de 27 : 1). Ainsi :

a) L'acide avait une concentration de 0,23 % (= 4 % calculé sur la cellulose).

Essai	Durée	Rendement
47	4 heures	8,4 %
48	6 »	8,9 »

b) L'acide avait une concentration de 0,46 % (= 8 % calculé sur la cellulose).

Essai	Durée	Rendement
49	4 heures	11,7 %
50	6 »	16,5 »

c) L'acide avait une concentration de 0,69 % (= 12 % calculé sur la cellulose).

Essai	Durée	Rendement
51	4 heures	12,8 %
52	6 »	20,0 »

d) L'acide avait une concentration de 0,92 % (= 16 % calculé sur la cellulose).

Essai	Durée	Rendement
53	4 heures	14,1 %
54	6 »	22,1 »

Une longue inversion exerce donc une action favorable, même à 4 atmosphères de pression.

Voici quelques résultats obtenus avec 8 atmosphères et une concentration d'acide de 0,45 % (= 12 % calculé sur la cellulose) ; proportion d'eau 27 : 1.

Essai	Durée	Rendement
55	1 heure	35,7 %
56	2 »	45,4 »
57	3 »	41,1 »
13	4 »	45,0 »

Le maximum est atteint après deux heures de cuisson.

Les essais suivants montrent qu'il n'y a pas destruction appréciable si l'inversion n'est pas trop longtemps prolongée.

Essai	Cellulose	Eau	Acide	Durée	Pression	Rendement
58	40 gr.	1 080 gr.	0,3 %	2 heures	10 atm.	45,3 %
59	»	»	0,13 »	2 »	12 »	44,0 »
60	»	»	0,6 »	1 »	10 »	42,5 »
61	»	»	0,15 »	1 »	14 »	48,0 »
62	»	»	0,9 »	2 »	5 »	25,0 »
63	»	»	0,3 »	3 »	9 »	25,0 »

3. *Influence de la quantité d'eau.* — On admet généralement que l'inversion est d'autant plus profonde, qu'elle a lieu en présence d'une plus grande quantité d'eau. J'ai fait également une série d'essais pour élucider cette question. Il est évident qu'une dilution trop forte constituera un facteur défavorable pour

l'utilisation économique des matières cellulosiques, attendu qu'on sera obligé de procéder à une concentration ultérieure des liquides obtenus.

40 grammes de cellulose, 2 heures, 8 atmosphères, 4,8 grammes d'acide sulfurique dans des quantités d'eau variables.

Essai	Eau	Rendement	Concentration de l'acide
64	250 gr.	18,4 %	1,5 %
65	500 »	35,0 »	0,75 »
66 (56)	1 080 »	45,1 »	0,44 »
67	1 500 »	32,5 »	0,23 »

Il en résulte que l'acide ayant une concentration de 0,5 % environ donne le plus fort rendement.

Essai	Eau	Rendement	Concentration de l'acide
68	1 500 cc.	41,0 %	0,45 %
69	1 500 »	34,9 »	0,90 »

On voit donc que l'acide ayant une concentration de 0,9 % ne donne pas un rendement aussi fort, et, en comparant les essais 68 et 66, on constate qu'employant 1500 centimètres cubes d'eau (1 cellulose : 37 d'eau) le rendement n'est pas plus élevé qu'avec 1080 centimètres cubes d'eau (1 : 27).

Les 4 essais suivants ont été faits avec :

40 grammes de cellulose, 250 centimètres cubes d'acide sulfurique (force 0,5 %) pendant 2 heures.

Essai	Pression	Rendement
70	6 atm.	25,0 %
71	8 »	36,8 »
72	10 »	40,9 »
73	12 »	31,0 »

Ici encore, même sous une pression de 10 atmosphères, on peut arriver à un rendement supérieur à 40 %, et, de plus, le liquide sucré ayant une force de 7 % environ pouvait être abandonné à la fermentation, sans qu'il dût être concentré au préalable.

40 grammes de cellulose, 250 centimètres cubes d'acide sulfurique (0,5 %), 10 atmosphères.

Essai	Durée	Rendement
74	15 minutes	20,1 %
75	37 »	37,3 »
76	45 »	38,2 »
77	60 »	39,0 »
78	75 »	40,0 »
79	90 »	42,7 »
72	120 »	40,9 »
80	120 »	35,0 »

On voit qu'une durée d'une heure et demie est la plus favorable, mais il convient de remarquer qu'on obtient également un rendement assez fort dans un temps beaucoup moins long, 37 minutes par exemple (essais 75).

Pour être tout à fait certain que les proportions indiquées, c'est-à-dire : 40 grammes de cellulose, 250 centimètres cubes d'acide sulfurique (0,5 %), 10 atmosphères, 1 heure et demie, sont les plus favorables, j'ai fait quelques essais supplémentaires en variant la pression et la durée. Ainsi :

40 grammes de cellulose, 250 centimètres cubes d'acide sulfurique (0,5 %).

Essai	Pression	Durée	Rendement
81	8 atm.	3 heures	38,7 %
82	9 »	1 h. 1/2	37,3 »
83	9 »	3 heures	30,5 »
84	11 »	1 »	29,4 »

On n'atteint pas un rendement aussi fort que dans le cas précédent.

En résumé donc, les facteurs les plus favorables pour pratiquer l'inversion de la cellulose sont les suivants:

1 partie de cellulose et 6 parties d'acide sulfurique (0,5 %), 10 atmosphères, 1 heure et demie. On obtient ainsi 41 % d'un sucre réducteur, déterminé par la liqueur de Fehling et calculé sur la cellulose sèche.

4. *Rôle de la pression et de la température.* — On peut se demander si c'est la pression seule qui provoque l'inversion de la cellulose, ou bien si ce phénomène est dû à la haute température. Pour élucider ce point, j'ai fait un essai en présence de chloroforme, liquide possédant une tension de vapeur considérable et sans action sur la cellulose. C'est ainsi qu'avec une pression de 10 atmosphères la température n'était que de 130° au lieu de 180°,3.

40 grammes de cellulose, 250 centimètres cubes d'acide sulfurique (0,5 °/₀), 1 heure, 10 atmosphères (temp. 138°). Essai 85 : rendement = 13,2 °/₀.

Si l'on compare cet essai à l'essai 77 avec un rendement de 39 °/₀, on constate que ce n'est pas la pression, mais bien la température qui détermine l'inversion.

5. *Le résidu après l'inversion.* — Dans ces différents essais, la quantité de résidu était variable. C'est ainsi que l'essai 66 avait laissé 44 °/₀ de résidu (calculé sur la cellulose desséchée), tandis que l'essai 63 n'en avait laissé qu'environ 15 °/₀. Le résidu provenant de l'essai 66 a été desséché et inverti, ce qui a fourni (essai 86) un rendement de 26,8 °/₀.

Il ne semble donc pas qu'il soit utile et profitable de soumettre à l'inversion le résidu provenant de la cuisson de la cellulose.

6. *Le liquide inverti renferme-t-il du glucose, à l'exclusion d'autres corps réducteurs?* — Les réactifs généraux, liqueur de Fehling, solution de Soldaini, réactif de Sachs, phénylhydrazine ont donné des résultats positifs et, de même, les essais ont permis de constater la formation d'alcool.

La liqueur formait, après concentration par évaporation, un sirop brun noirâtre, d'une saveur amère. Dans les essais 63 et 65, le résidu de l'inversion s'élevait respectivement à 15 et 44 °/₀, et le sucre obtenu s'élevait à 25 et 45,4 °/₀. Ainsi donc, résidu et sucre formaient, pour l'essai 63, 40 °/₀, tandis que pour l'essai 66 cette somme était représentée par 89,4 °/₀.

Le reste, 60 °/₀, d'une part, et 10,6 °/₀, d'autre part, doit donc se trouver en solution dans la liqueur invertie. Il semble que ce reste est formé d'un acide, dont la quantité varie d'un essai à l'autre, et l'on peut dire, d'une manière générale, que la quantité de cet acide est en raison directe du temps que dure l'inversion. La liqueur, additionnée d'une lessive de soude, devenait d'un brun foncé presque noir, comme dans le cas du pyrogallol. Cependant, ce corps n'y existait même pas à l'état de traces, attendu qu'une solution de chlorure ferrique n'y déterminait aucune réaction.

Il ne paraît pas que cet acide prenne naissance à la suite d'une destruction partielle du glucose ; il provient vraisemblablement de la cellulose elle-même, qui est peut-être un glucoside.

7. *Fermentation du sucre obtenu.* — La lessive provenant de l'essai 66 a été neutralisée par de la craie précipitée et réduite à environ un quart de son volume primitif. La richesse saccharine était alors de 3,5 °/₀. Le liquide ainsi obtenu a été additionné de lessive ordinaire et abandonné à la fermentation ; 1300 centimètres cubes de la solution obtenue ont été distillés.

Théoriquement, on aurait dû obtenir ainsi 27 centimètres cubes d'alcool absolu, mais naturellement on ne peut pas s'attendre à un rendement théorique, des pertes se produisant inévitablement dans les différentes opérations. On a obtenu, par distillation et redistillation, 350 centimètres cubes d'alcool à 3,7 °/₀ à l'ébullioscope et à 5,7 °/₀ au picnomètre (densité 0,9918 à 18°,4. Ce qui signifie qu'au lieu de 27 centimètres cubes d'alcool absolu (chiffre théorique) ou 21,6 centimètres cubes (chiffre rectifié en comptant 20 °/₀ de pertes, maximum constaté dans les distilleries) on en a obtenu 20 centimètres cubes.

On peut en conclure que la presque totalité des corps réducteurs déterminés par la liqueur de Fehling est constituée de glucose.

L'alcool produit avait une odeur particulière un peu empyreumatique ; il avait toutes les propriétés de l'alcool ordinaire :

1° il donnait la réaction de l'iodoforme et de l'éther acétique ;

2° à l'état concentré il avait une saveur brûlante;

3° Son point d'ébullition était inférieur à 100°, etc.

III. — Inversion de la sciure de bois

Je me suis servi, comme matière première, de la sciure de pin vulgaire, et j'en ai employé, pour les essais suivants, 100 grammes qui ont été jetés dans 500 centimètres cubes d'eau, de sorte que le volume total était de 750 centimètres cubes.

Essai 86. — 100 grammes de sciure de bois, 581 centimètres cubes d'acide sulfurique (0,58 °/₀), 1 heure, 10 atmosphères.

Le liquide exprimé était, après inversion, d'un jaune d'ambre et avait une odeur agréable ; le rendement était de 17 °/₀ calculé sur la substance sèche. La quantité de sucre obtenue correspondant à 15,5 ou 16 parties d'amidon, on devrait extraire de 100 kilogrammes de sciure de bois la même quantité de sucre que de 100 kilogrammes de pomme de terre, vue théorique pleine de promesses.

Aussi ai-je étudié ici, comme je l'ai fait antérieurement pour la cellulose, l'influence de la concentration de l'acide, de la durée et de la pression, et j'ai cherché à déterminer les conditions les plus favorables.

1. *Influence de la force de l'acide.* — 100 grammes de sciure de bois, 1 heure, 10 atmosphères, 500 centimètres d'acide sulfurique.

Essai	Concentration de l'acide	Rendement
87	0,30 °/₀	18,4 °/₀
88	0,58 »	19,6 »
89	0,75 »	19,2 »
90	1,00 »	19.6 »
91	1,50 »	5,0 »

Il paraît donc que le maximum est atteint avec un acide à 0,5 et 1 $^0/_0$. Ce rendement, au contraire, va en diminuant lorsque la concentration de l'acide augmente, tandis qu'il est encore élevé avec un acide à moins de 0,5 $^0/_0$.

2. *Influence de la pression.* — 100 grammes de sciure de bois, 500 centimètres cubes d'acide sulfurique (0,5 $^0/_0$), 1 heure.

Essai	Pression	Rendement
92	8 atm.	18,2 $^0/_0$
93	9 »	19,6 »
94	10 »	19,6 »
95	11 »	19,2 »
96	12 »	15,2 »

La pression optimum est donc de 9 à 10 atmosphères ; au-dessus de cette pression le rendement est un peu moindre, mais il décroît considérablement à mesure que la pression augmente (entre 11 et 12 atmosphères).

3. *Influence de la durée.* — 100 grammes de sciure de bois, 500 centimètres cubes d'acide sulfurique (0,5 $^0/_0$), 9 atmosphères.

Essai	Durée	Rendement	Essai	Durée	Rendement
97	7 1/2 minutes	22,2 $^0/_0$	100	60 minutes	19,6 $^0/_0$
98	15 »	22,5 »	101	90 »	16,6 »
99	30 »	20,8 »	102	120 »	16,1 »

C'est pour une durée de 15 minutes qu'on obtient le rendement maximum, et celui-ci décroît régulièrement à mesure que l'inversion dure plus longtemps. Il paraît donc que le bois peut être plus facilement inverti que la cellulose, avec laquelle le maximum n'est atteint qu'au bout d'une heure et demie.

Essai 103. — Mêmes proportions que dans les essais précédents, mais 5 minutes et 12 atmosphères : rendement = 22 $^0/_0$.

Dès lors les meilleures conditions pour faire l'inversion de bois sont :

Concentration de l'acide	0,5 $^0/_0$
Pression	9 atmosphères
Bois / Liquide	1 : 5
Durée	15 minutes

4. *Acide chlorhydrique comme agent invertissant.* — Une série d'essais ont été faits pour voir si l'acide chlorhydrique ne donnerait pas un rendement plus fort que l'acide sulfurique.

200 grammes de sciure de bois, 1000 centimètres cubes d'acide.

Essai	HCl	Durée	Pression	Rendement
105	0,5 $^0/_0$	15 minutes	9 atm.	21,9 $^0/_0$
106	0,7 »	15 »	9 »	17,4 »
107	0,3 »	15	9 »	22,7 »
108	0,3 »	10 »	12 »	19,8 »

On constate qu'en employant l'acide chlorhydrique le rendement est un peu plus faible.

Les deux essais suivants ont été faits dans le but de voir si une moindre quantité de liquide exerce une action favorable sur l'inversion.

Essai	HCl		Durée	Pression	Rendement
109	0,5 $^0/_0$	750 cc.	15 minutes	9 atm.	20,2 $^0/_0$
110	0,5 »	500 »	15 »	9 »	18,3 »

On peut employer 2,5 parties de liquide pour 1 partie de bois ; et la solution renferme alors 7,3 $^0/_0$ de sucre. Mais, vu le grand volume qu'occupe la sciure de bois, un lavage ultérieur devient nécessaire, et il est douteux, dans ces conditions, qu'une faible quantité de liquide présente des avantages réels.

5. *Inversion du résidu.* — Le résidu est brun et conserve la forme de la sciure de bois ; il pourrait peut-être servir à la fabrication de l'acide oxalique, mais son inversion n'est point du tout avantageuse. Il pourrait être employé également comme combustible, ce qui constituerait une économie de charbon assez considérable.

6. *Comparaison entre l'inversion du bois et celle de la cellulose.* — Contre toute attente, le bois se laisse plus facilement invertir que la cellulose, cette dernière exigeant 1 heure et demie de cuisson, tandis que le bois ne demande que 15 minutes. Mais, d'un autre côté, le bois ne donne qu'un peu plus de 20 $^0/_0$ de sucre, alors que la cellulose en fournit environ 45 $^0/_0$. On ne peut pas encore affirmer d'une

manière certaine si c'est la cellulose du bois ou bien si ce sont les matières incrustantes qui donnent naissance au sucre. Il convient de signaler cependant que la quantité de sucre obtenu correspond exactement à la quantité que l'on aurait extraite de la cellulose contenue dans le bois, si l'on avait inverti cette dernière seule. Le résidu, traité par la phloroglucine, donne la réaction de la lignine aussi manifestement que la sciure de bois : les matières incrustantes paraissent donc avoir résisté à l'inversion.

7. *Expérience de fermentation.* — Pour voir si le sucre déterminé par la liqueur de Fehling est fermentiscible, j'ai fait plusieurs inversions, tantôt avec l'acide chlorhydrique, tantôt avec l'acide sulfurique ; mais le corps réducteur obtenu ne fermentait guère. Quelle est la cause de ce phénomène ? On peut admettre qu'il n'y avait pas de sucre, et que c'était une autre substance qui avait une action réductrice sur la liqueur cupro-alcaline ; il est possible aussi que, à côté du sucre, il y ait formation d'un ou de plusieurs corps empêchant la fermentation. Mais je dois ajouter que, dans ces essais, j'ai chauffé à feu direct, circonstance qui a pu avoir pour résultat la destruction du sucre, c'est-à-dire sa transformation en un corps caraméliforme, réduisant la liqueur de Fehling, mais incapable de fermenter. Aussi me suis-je servi, dans la suite, d'un chauffage indirect, et alors la fermentation a eu lieu. Le dégagement d'acide carbonique était très vif ; on pouvait obtenir, dans le flacon laveur, 50 bulles gazeuses par minute. Après deux jours et demi, le produit fermenté a été distillé, et le distillat a donné toutes les réactions de l'alcool.

La quantité obtenue avait permis de constater que 60 $^0/_0$ du sucre environ avait subi la fermentation alcoolique.

D'autres essais, faits dans de meilleures conditions, ont montré que 64 $^0/_0$ doit être considéré comme la limite extrême.

En résumé donc : 100 kilogrammes de sciure de bois fournissent 6,5 litres d'alcool absolu.

Détermination de petites quantités d'alcool.

Par **MM. Benedict et Norris.**

(*J. of the Am. Chem. Soc.*, 1898, p. 293).

La recherche qualitative de petites quantités d'alcool peut être faite soit par la réaction de l'iodoforme, soit par la coloration bleue que donne l'acide sulfurique avec l'acide molybdique ; mais ce ne sont pas là des méthodes quantitatives. Bodländer avait proposé l'oxydation par une solution titrée d'acide chromique en présence d'acide sulfurique concentré ; mais la fin de la réaction est malaisée à voir. Il en est de même, dans certaines conditions, avec le permanganate de potasse. Les auteurs ont déterminé exactement une méthode qui permet d'arriver à des résultats précis même pour des solutions contenant 0,01 $^0/_0$ d'alcool.

On oxyde l'alcool par un excès d'acide chromique en présence d'acide sulfurique concentré et l'excès d'acide chromique est dosé par le sulfate ferreux, le permanganate de potasse servant d'indicateur.

On emploie du permanganate à peu près décinormal.

L'acide chromique s'obtient en dissolvant 2,2064 gr. de bichromate de potasse pur dans le minimum d'eau, et complétant à 500 centimètres cubes avec de l'acide sulfurique concentré ; il faut prendre soin que la température ne dépasse pas 100°. Cette solution correspond à 3 grammes acide chromique au litre. La solution de sulfate ferreux (sel de Mohr) contient 40 grammes de sel au litre. Avant de compléter, on verse 30 centimètres cubes acide sulfurique pur. Le liquide est stable en opérant dans ces conditions. Pour le permanganate, on emploie 3,3 gr. de sel par litre d'eau.

On prépare aussi une solution type d'alcool ; c'est à proprement parler une solution d'acide éthylsulfurique dans l'acide sulfurique concentré. On pèse 2 grammes environ d'alcool à 5 $^0/_0$ dans une fiole jaugée de 50 centimètres cubes et on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique concentré en refroidissant de façon à empêcher toute évaporation.

On choisit pour cette liqueur un alcool du commerce très bien raffiné, et l'on détermine sa richesse vraie à l'aide du picnomètre de Squibb, que fournit la densité jusqu'à la sixième décimale ; on en déduit le taux d'alcool. Il faut préparer une solution contenant approximativement 5 $^0/_0$, car en pesant l'alcool concentré, il serait impossible d'arriver à un poids fixé d'avance, sans que la longueur de l'opération rendît possible une perte par évaporation.

On titre la solution de sulfate ferreux par le permanganate, puis l'acide chromique par le sulfate ferreux. Dans cette dernière opération, on ajoute une quantité connue trop forte de sel ferreux, et, l'on titre l'excès au permanganate. A cause de la viscosité de la solution chromique, il faut convenir qu'on prendra le volume s'écoulant librement d'une pipette de 10 centimètres cubes.

Enfin, on détermine le titre en alcool de la solution chromique. On en introduit dans un flacon 10 centimètres cubes, puis on ajoute un volume mesuré, environ 3 centimètres cubes, de la solution type d'alcool. On chauffe en agitant constamment à feu nu jusqu'à une température de 98°, et l'on maintient cette température pendant 5 minutes. Dans ces conditions, il ne se forme pas d'aldéhyde. On refroidit, complète à 200 centimètres cubes avec de l'eau, et l'on ajoute du sulfate ferreux jusqu'à disparition de la teinte rouge de l'acide chromique, puis on titre le sel ferreux restant au permanganate.

Cette méthode, ainsi vérifiée, s'applique au dosage de l'alcool dans l'air. Celui-ci, filtré sur coton et débarrassé d'acide carbonique, traverse un laveur à acide sulfurique concentré qui retient l'alcool. Au besoin on place à la suite une colonne d'oxyde de cuivre chauffée au rouge, et à la suite un barboteur à baryte pour retenir l'acide carbonique formé par combustion de l'alcool échappé du laveur à acide sulfurique.

VARIA

Sur les dérivés mercuriques des bases organiques.

Par M. **L. Pesci.**

(*Zeitschrift für Anorganische. Chemie*, t. XV, pp. 208 à 233).

Dans cet important et intéressant mémoire, l'auteur a réuni les résultats de ses nombreuses recherches sur les dérivés mercuriques de différentes bases organiques. Ces recherches ont été effectuées pendant ces dernières années (1892 à 1897) par l'auteur et ses élèves au Laboratoire pharmaceutique de l'Université de Parme. Nous allons résumer le travail de M. Pesci en insistant surtout, comme le fait l'auteur lui-même, sur les composés mercuriques des anilines qui offrent le plus d'intérêt.

Les composés qui prennent naissance dans l'action des sels de mercure sur les anilines ont été considérés jusqu'en ces derniers temps comme résultant de l'union directe de ces deux classes de corps. Les recherches récentes ont démontré qu'il s'agit là d'une réaction profonde, dans laquelle le mercure se substitue à l'hydrogène du noyau benzénique, en même temps que le métal s'unit à l'azote pour assumer une fonction analogue à celle des mercure-ammoniums.

Les règles qui président à cette réaction peuvent être énoncées comme suit : 1° Lorsqu'on fait agir une base d'aniline sur un sel de mercure, il se forme le sel d'une amine métallique complexe. Ce sel est composé de deux molécules de la base unies à deux atomes de mercure, dont l'un est combiné aux deux atomes d'azote (mercure ammoniacal), et l'autre est combiné, dans la position *para* par rapport au premier, aux noyaux benzéniques (mercure aromatique) ;

$$2Hg(C^2H^3O^2) + 4C^6H^5AzH^2 = \begin{matrix} & \text{—Hg—} & \\ \bigcirc & & \bigcirc \\ AzH & \text{— Hg —} & AzH \\ C^2H^4O^2 & & C^2H^4O^2 \end{matrix} + 2C^6H^5AzH^2.C^2H^4O^2.$$

Acétate de p-mercure-diphnylène-mercure-ammonium

2° Les composés ainsi formés s'unissent facilement aux sels d'aniline correspondants pour fournir des doubles combinaisons ;

3° Dans quelques cas, on réussit à obtenir des composés de mercure basiques en partant des bases d'aniline libres et de l'oxyde jaune de mercure. Mais ces composés ne renferment point de mercure dans le noyau aromatique et sont isomères avec les p-mercure-anilines :

$$\begin{matrix} C^6H^5 - AzH \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad Hg \\ C^6H^5 - AzH \diagup \end{matrix} \qquad (1)\ Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^4 - AzH^2 & (4) \\ \diagdown C^6H^4 - AzH^2 & (4) \end{matrix}$$

Mercure-aniline — p-mercure-aniline

4° Le mercure uni à l'azote de la base aromatique renforce considérablement les propriétés positives du reste ammoniacal, de telle sorte que les composés en question revêtent le caractère de bases énergiques ;

5° Lorsque la base aromatique employée ne renferme pas d'azote directement uni au noyau, le mercure ne se substitue pas à l'hydrogène aromatique. La benzylamine et la benzylaniline, par exemple, ont fourni les hydrates suivants :

$$C^6H^5 - CH^2 - Az.Hg.H\ (OH)$$

Hydrate de mercure-benzylammonium

$$\begin{matrix} & C^6H^4 - Az - CH^2 - C^6H^5 & \\ Hg \langle & & \rangle Hg \\ & C^6H^4 - Az - CH^2 - C^6H^5 & \\ & \diagup \diagdown & \\ & H \quad OH & \end{matrix}$$

Hydrate de p-mercure-diphénilènedibenzyl-mercure diammonium

6° Les propriétés du mercure aromatique diffèrent totalement de celles du mercure ammoniacal. La présence du premier se laisse difficilement déceler par les réactions usuelles, tandis que le dernier se comporte comme un dérivé de mercure ordinaire. Ainsi, par exemple, l'hyposulfite de soude attaque le mercure lié à l'azote et laisse intact le mercure incorporé dans le noyau aromatique. La mercure-aniline qui ne contient que du mercure ammoniacal, donne avec l'hyposulfite de soude la réaction suivante :

$$(C^6H^5 - AzH)^2Hg + S^2O^3Na^2 + 2H^2O = HgS^2O^3 + 2NaOH + 2C^6H^5AzH^2.$$

Par contre, la p-mercure-diphénylènemercure-diamine réagit avec l'hyposulfite de soude de la manière suivante :

$$Hg\begin{matrix} / C^6H^4 - AzH \diagdown \\ \diagdown C^6H^4 - AzH / \end{matrix}Hg + Na^2S^2O^3 = HgS^2O^3 + 2NaOH + Hg\begin{matrix} / C^6H^4 - AzH^2 \\ \diagdown C^6H^4 - AzH^2 \end{matrix}$$

En ce qui concerne la constitution des bases de mercure-aniline, elle a été établie par les faits suivants :

A. — Traitées par la quantité théorique de sulfure alcalin, ces bases ou leurs sels ne perdent que la moitié de leur mercure, et fournissent des p-mercure-anilines dont la constitution est déjà connue, puisqu'elles se forment par l'action de l'amalgame sodique sur la p-aniline bromée :

$$Hg\begin{matrix} / C^6H^4 - \overset{OH\ (CH^3)^2}{Az} \diagdown \\ \diagdown C^6H^4 - \underset{OH\ (CH^3)^2}{Az} / \end{matrix}Hg + Na^2S = 2NaOH + HgS + Hg\begin{matrix} / C^6H^4 - Az\ (CH^3)^2 \\ \diagdown C^6H^4 - Az\ (CH^3)^2 \end{matrix}$$

Hydrate de p-mercure-diphénylène tétraméthyle-mercure-diammonium — p-mercure-diméthylaniline (1)

B. — Les bases de la mercure-aniline, traitées par l'iodure de méthyle, ne perdent que leur mercure ammoniacal. En même temps les groupes méthyle viennent se fixer sur les restes ammoniacaux, et l'on obtient ainsi des iodures complexes auxquels on était déjà arrivé antérieurement en faisant agir l'iodure de méthyle sur les mercure-anilines.

$$Hg\left[C^6H^4 - Az\ (OH)\ (CH^3)^2\right]Hg + 4CH^3J = HgJ^2 + 2CH^4O + Hg\left[C^6H^4 - Az\ (CH^3)^3J\right]^2$$

$$Hg\left[C^6H^4 - Az\ (CH^3)^2\right]^2 + 2JCH^3 = Hg\left[C^6H^4 - Az\ (CH^3)^3\right]^2.$$

C. — Les iodures qui viennent d'être mentionnés fournissent sous l'action du sulfure de sodium d'autres iodures dont on connaît depuis longtemps la constitution :

$$Hg\left[C^6H^4 - Az\ (CH^3)^3J\right]^2 + Na^2S + H^2O = 2C^6H^5Az\ (CH^3)^3J + HgS + 2NaOH.$$

Parmi les sels des bases de la mercure-aniline, ce sont les acétates qui s'obtiennent le plus facilement, et qui constituent le point de départ pour la préparation des autres sels et des hydrates correspondants. Les sels sont pour la plupart insolubles et assez stables à l'abri de la lumière.

I. — Dérivés mercuriques de l'aniline

Mercure-aniline Hg $(AzH\text{-}C^6H^5)^2$

Ce corps s'obtient en traitant l'aniline par l'oxyde mercurique à l'état naissant. A cet effet, on ajoute une solution de bichlorure de mercure à une solution aqueuse d'aniline contenant la quantité théorique de potasse caustique. Purifiée par recristallisation dans l'eau chauffée à 80° et contenant 15 % de potasse caustique et 1,5 % d'aniline, la mercure-aniline se présente en tablettes hexagonales qui sont rapidement décomposées par l'eau et l'alcool.

Les acides en excès décomposent la base en formant le sel de mercure et le sel d'aniline correspondants. Mais si la quantité d'acide est juste suffisante pour combiner le mercure, il se forme d'abord un sel de mercure qui réagit sur l'aniline mise en liberté pour donner naissance au sel de la p-mercure-diphénylène-mercure-diamine. C'est de cette manière que M. L. Pesci a obtenu le premier sel de cette base, l'acétate, qui était jusqu'alors considéré comme le sel de la mercure-phénylamine C^6H^5 AzHHg hypothétique.

La réaction qui a lieu entre la mercure-aniline et l'acide acétique peut être représentée par les équations suivantes :

$$2[Hg\ (AzH - C^6H^5)^2] + 4C^2H^4O^2 = 2Hg\,(C^2H^3O^2) + 4C^6H^5AzH^2$$

$$4C^6H^5.AzH^2 + 2Hg\ (C^2H^3O^2)^2 = Hg\begin{matrix} / C^6H^4 - AzH \begin{matrix} / C^2H^4O^2 \\ \diagdown \end{matrix} \\ \diagdown C^6H^4 - AzH \begin{matrix} / \\ \diagdown C^2H^4O^2 \end{matrix} \end{matrix}Hg + 2C^6H^5AzH^2.C^2H^4O^2.$$

Avec l'hyposulfite de soude, la mercure-aniline donne de l'hyposulfite de mercure et de l'aniline. L'iodure de potassium et le bromure d'ammonium agissent d'une manière analogue. Le sulfure de carbone transforme la mercure-aniline en sulfure de mercure et diphénylthiourée :

$$(C^6H^5 - Az)^2\ Hg + CS^2 = HgS + (C^6H^5 - AzH)^2CS.$$

La constitution de la mercure-aniline ressort clairement de cette réaction. Au contact des sels de mercure, la mercure-aniline fournit des sels de p-mercure-diphénylène-mercure-diamine :

(1) Schenk et Michaelis. — *Berichte d. d. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 1501.

$$\begin{matrix} C^6H^5 - AzH \diagdown \\ C^6H^5 - AzH \diagup \end{matrix} Hg + Hg\,(C^2H^3O^2)^2 = Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^5 - AzH \diagdown \\ \diagdown C^6H^5 - AzH \diagup \end{matrix} Hg \begin{matrix} \diagup C^2H^4O^2 \\ \diagdown C^2H^4O^2 \end{matrix}$$

Paramercure-diphénylène-mercure-diamine.

$$Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^4 - AzH \diagdown \\ \diagdown C^6H^4 - AzH \diagup \end{matrix} Hg.$$

Cette base se forme par l'action des alcalis caustiques sur l'acétate correspondant. Lamelles brillantes et incolores qui se troublent à l'air. Réaction fortement alcaline, saveur caustique. S'unit facilement aux acides pour former des sels insolubles.

Acétate $Hg\,(C^6H^4 - AzH)^2, 2C^2H^4O^2$. S'obtient par l'action de 2 mol. d'aniline sur 1 mol. d'acétate de mercure. Prismes incolores ou jaune clair, solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, insolubles dans l'éther.

Azotate $Hg\,(C^6H^4 - AzH)^2Hg, 2\,AzHO^3$. Cristaux microscopiques insolubles dans l'eau, solubles dans les acides minéraux et la potasse caustique.

Iodure $Hg\,(C^6H^4 - AzH)^2Hg.2HI$. Poudre jaune et amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides.

Chlorure $Hg\,(C^6H^4AzH)^2Hg, 2HCl$. Poudre jaunâtre et amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool. Identique avec le chlorure de mercuroso-phénylammonium et le « précipité blanc » phénylé de Forster [1].

Le sel $Hg\,(C^6H^4 - AzH)^2Hg, 2HCl + 2C^6H^5AzH^2HCl$ se forme lorsqu'on traite le chlorhydrate ci-dessus par le chlorhydrate d'aniline en solution alcoolique bouillante. Aiguilles fines et incolores. Se décompose au-dessus de 150° en prenant une coloration rouge. Un peu soluble dans l'eau bouillante.

Sulfate $Hg\,(C^6H^4 - AzH)^2Hg, H^2SO^4 + H^2SO^4$. S'obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu (50 %) sur l'acétate. Masse cristalline blanche, insoluble dans l'eau et l'alcool.

$$\textit{P–Mercure-aniline}\ Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^4 - AzH^2 \\ \diagdown C^6H^4 - AzH^2 \end{matrix}$$

Cette base a été préparée en traitant la p-mercure diphénylène-mercure-diamine par 1 mol. de sulfhydrate de sodium. Aiguilles fusibles à 174°, solubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool et la benzine, insolubles dans l'éther.

II. — Dérivés mercuriques de la méthylaniline

Hydrate de p-mercure-diphénylène-diméthyle-mercure diammonium.

$$Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^4 - AzH\,(CH^3)\,OH \diagdown \\ \diagdown C^6H^4 - AzH\,(CH^3)\,OH \diagup \end{matrix} Hg$$

En traitant l'acétate correspondant par un alcali caustique, on obtient la base en lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Les cristaux hydratés fondent à 118°, les cristaux anhydres fondent à 120° en se décomposant.

Acétate $Hg\left[C^6H^4 - AzH(CH^3)\right]^2Hg\,(C^2H^3O^2)^2$. Lamelles incolores et brillantes, insolubles dans l'eau et l'éther, aisément solubles dans l'alcool bouillant et l'acide acétique étendu. Point de fusion, 149° (décomp.).

Azotate $Hg\left[C^6H^4 - AzH(CH^3)\right]^2Hg\,(AzO^3)^2 + 2AzO^3H$. Lamelles hexagonales solubles dans l'eau (avec décomposition), se colorant en jaune-vert sous l'action de la lumière. Point de fusion, 150° (décomp.)

Bromure $Hg\left[C^6H^4 - AzH(CH^3)\right]^2Hg\,Br^2$. Poudre amorphe, jaune, insoluble dans l'eau et l'alcool, se colorant en vert sous l'action de la lumière, fusible au-dessous de 120° (décomp.).

Chlorure $Hg\left[C^6H^4 - AzH(CH^3)\right]^2HgCl^2$. Analogue au bromure. Fusible à 108° (décomp.).

Sulfate $Hg\left[C^6H^4 - AzH\,(CH^3)\right]^2HgSO^4 + H^2SO^4$. Prismes microscopiques solubles dans l'eau, se colorant à la lumière en gris-vert, fondant à 130° (décomp.).

$$\textit{P-Mercure-méthylaniline}\ Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^4.AzH.CH^3 \\ \diagdown C^6H^4.AzH.CH^3 \end{matrix}$$

S'obtient par l'action du sulfure de sodium sur l'hydrate de p-mercure-diphénylène diméthyle mercure-diammonium. Aiguilles incolores solubles dans la benzine bouillante, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, fusibles à 178-179°.

III. — Dérivés mercuriques de la diméthylaniline

Hydrate de p-mercure diphénylène tétraméthyle-mercure-diammonium.

$$Hg \begin{matrix} \diagup C^6H^4 - Az(CH^3)^2OH \diagdown \\ \diagdown C^6H^4 - Az(CH^3)^2OH \diagup \end{matrix} Hg$$

(1) *Ann. Chemie.*, t. 175, p. 25.

La base a été préparée en décomposant son acétate par la potasse caustique. Prismes microscopiques très peu solubles dans l'eau froide, aisément solubles dans l'eau chaude. Brunit à 150° et fond en un liquide brun à 179°. Traitée par la quantité théorique de sulfure de sodium, la base se convertit en la p-mercure-diméthylaniline décrite par Michaelis et Schenk (1).

Acétate $Hg\left[C^6H^4 - Az(CH^3)^2\right]^2Hg(C^2H^3O^2)$. S'obtient par l'action d'une solution alcoolique étendue d'acétate de mercure sur une solution alcoolique de diméthylaniline (2 molécules) ou par l'action de l'oxyde jaune de mercure sur l'acétate de diméthylaniline en solution aqueuse. Aiguilles fines aisément solubles dans l'alcool bouillant, solubles dans la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, étendu, insolubles dans l'eau. Point de fusion, 162°.

Chlorure $Hg\left[C^6H^4 - Az(CH^3)^2\right]^2HgCl^2$. Tablettes hexagonales solubles dans l'alcool et la benzine bouillante, insolubles dans l'eau. S'altèrent sous l'action de la lumière.

Iodure de p-mercure-diphénylène hexaméthyldiammonium.

$$Hg\begin{cases}C^6H^4 - Az(CH^3)^3J\\ C^6H^4 - Az(CH^3)^3J\end{cases}$$

S'obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur l'hydrate de p-mercure-diphénylènetétraméthylemercure-diammonium ou sur la p-mercure-diméthylaniline. Aiguilles fines et flexibles, peu solubles dans l'eau froide, aisément solubles dans l'eau et l'alcool bouillants, insolubles dans le chloroforme et la benzine. N'est pas attaqué par la potasse caustique à l'ébullition. Chauffé lentement, il brunit à 218° et fond à 230°. Chauffé brusquement, il fond à une température moins élevée.

Hydrate $Hg\left[C^6H^4 - Az(CH^3)^3OH\right]^2$. La solution aqueuse de la base s'obtient en faisant agir l'oxyde d'argent sur l'iodure précédent. Très caustique et absorbant avidement l'acide carbonique de l'air.

Chlorure $Hg\left[C^6H^4 - Az(CH^3)^3Cl\right]$. Aiguilles incolores insolubles dans l'eau.

IV. — Dérivés mercuriques de l'éthylaniline.

Hydrate de p-mercure-diphénylène diéthyle-mercure-diammonium.

$$Hg\begin{cases}C^6H^4 - AzH(C^2H^5)OH\\ \qquad\qquad\qquad > Hg\\ C^6H^4 - AzH(C^2H^5)OH\end{cases}$$

L'acétate de cette base, chauffé au bain-marie avec de la potasse caustique, donne une solution limpide qui laisse déposer par le refroidissement la base sous forme d'aiguilles lourdes et incolores. La base est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther : elle possède une forte réaction alcaline et se décompose à 145° sans fondre.

Acétate $Hg\left[C^6H^4 - AzH(C^2H^5)(C^2H^3O^2)\right]^2Hg$. Résulte de l'action de l'acétate de mercure (1 mol.) en solution alcoolique étendue sur l'éthylaniline (2 mol.) en solution alcoolique. Prismes incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et la benzine bouillante, fusibles à 130°.

Chlorure $Hg\left[C^6H^4 - AzH(C^2H^5)Cl\right]^2Hg$. Tablettes hexagonales insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 143°.

P-Mercure-éthylaniline $Hg\begin{cases}C^6H^4AzH.C^2H^5\\ C^6H^4AzH.C^2H^5\end{cases}$

Cette base a été préparée par l'action du sulfure de sodium sur l'hydrate précédent. De sa solution dans le xylol bouillant, la base se dépose en aiguilles incolores très solubles dans la benzine, peu solubles dans l'alcool. De ces deux dissolvants, elle cristallise en lamelles brillantes fusibles à 166°.

Iodure de p-mercure diphénylènediéthyltétraméthyldiammonium.

$$Hg\begin{cases}C^6H^4 - Az(C^2H^5)(CH^3)^2J\\ C^6H^4 - Az(C^2H^5)(CH^3)^2J\end{cases}$$

S'obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur l'hydrate de p-mercure-diphénylène-diéthyle-mercure-diammonium. Longues aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau froide, aisément solubles dans l'eau bouillante. N'est pas altéré par les alcalis caustiques. Fond à 202°.

L'hydrate correspondant $Hg\left[C^6H^4 - Az(C^2H^5)(CH^3)^2OH\right]^2$ peut être préparé par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure. Sa solution aqueuse est très caustique et absorbe avidement l'acide carbonique.

Chlorure $Hg\left[C^6H^4 - Az(C^2H^5)(CH^3)^2Cl\right]^2$. Longues aiguilles soyeuses très solubles dans l'eau.

V. — Dérivés mercuriques de la diéthylaniline

Hydrate de p mercure-diphénylènetétréthyle-mercure-diammonium

$$Hg\begin{cases}C^6H^4 - Az(C^2H^5)^2OH\\ \qquad\qquad\qquad > Hg\\ C^6H^4 - Az(C^2H^5)^2OH.\end{cases}$$

(1) *Berichte*, t. XXI, p. 1501.

Préparé en faisant agir la potasse caustique sur l'acétate correspondant. Aiguilles incolores insolubles dans les dissolvants usuels, sauf dans l'eau bouillante qui les décompose. Brunit à 120° et fond à 200° en se décomposant.

Acétate $Hg[C^6H^4 - Az(C^2H^5)^2(C^2H^3O^2)]^2Hg$. S'obtient par l'action de l'acétate de mercure sur la diéthylaniline ou de l'oxyde de mercure sur l'acétate de diéthylaniline. Longues aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique étendu, extrêmement solubles dans la benzine, fusible à 164°,5.

P-Mercure-diéthyline $Hg\begin{cases} C^6H^4 - Az(C^2H^5)^2 \\ C^6H^4 - Az(C^2H^5)^2. \end{cases}$

Résulte de l'action du sulfure de sodium sur l'hydrate précédent. Cristallise de sa dissolution dans la benzine bouillante en prismes incolores solubles dans l'éther, insolubles dans l'alcool et fusibles à 160°,6.

Iodure de p-mercure-diphénylènetétréthyldiméthylammonium.

$$Hg\begin{cases} C^6H^4 - Az(C^2H^5)^2 (CH^3)J \\ C^6H^4 - Az(C^2H^2)^2 (CH^3)J. \end{cases}$$

S'obtient comme les iodures décrits plus haut. Petits prismes aisément solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, insolubles dans l'éther et la benzine, fusibles à 203°.

Hydrate $Hg[C^6H^4 - Az(C^2H^5)^2(CH^3)OH]^2$. Peut être préparé par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure. Solution fortement alcaline et attirant l'acide carbonique.

Chlorure $Hg[C^6H^4 - Az(C^2H^5)^3(CH^3)Cl]^2$. Aiguilles incolores et déliquescentes.

VI. — Dérivés mercuriques de la benzylaniline

Hydrate de p-mercure-diphénylènedibenzyle-mercure-diammonium

$$Hg\begin{cases} C^6H^4 - AzH - C^7H^7OH \\ \qquad\qquad\qquad > Hg \\ C^6H^4 - AzH - C^7H^7OH. \end{cases}$$

A été préparé par l'action de la potasse caustique sur l'acétate correspondant.

Petits prismes incolores et insolubles dans l'eau. Est décomposé par l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et la benzine. Se ramollit à 82° et fond à 215°.

Acétate $Hg[C^6H^4 - AzH - C^7H^7(C^4H^3O^2)]^2Hg$. Se forme dans l'action de l'acétate de mercure sur la benzylamine. Aiguilles incolores, solubles dans la benzine et le chloroforme, insolubles dans l'eau, fusibles à 143-144°.

Azotate $Hg[C^6H^4 - Az.H - C^7H^7.AzO^3]^2Hg$. Poudre cristalline insoluble dans l'alcool méthylique et la benzine, à peine soluble dans l'alcool éthylique. Fond en se décomposant à 150°.

Chlorure $Hg[C^6H^4 AzH - C^7H^7Cl]^2Hg$. Poudre cristalline soluble dans la benzine, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. Fond à 173 à 174°.

P-Mercure-benzylaniline $Hg\begin{cases} C^6H^4 - AzH.C^7H^7 \\ C^6H^4 - AzH.C^6H^7. \end{cases}$

A été préparée en faisant agir l'hyposulfite de soude *sur* l'hydrate précédent. Cristallise de sa dissolution dans la benzine en petites aiguilles incolores insolubles dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique et fusibles à 170° avec décomposition partielle.

VII. — Dérivés mercuriques de l'acétalinide.

Hydrate de p-mercure-diphénylènediacétyle-mercure-diammonium.

$$Hg\begin{cases} C^6H^4 - AzH(COCH^3OH \\ \qquad\qquad\qquad > Hg \\ C^6H^4 - AzH(COCH^3)OH. \end{cases}$$

S'obtient par l'action de la potasse caustique sur l'acétate correspondant. Cristaux microscopiques peu solubles dans l'eau, fortement alcalins. Se décompose à 270° sans fondre.

Acétate $Hg[C^6H^4 - AzH(COCH^3)(C^2H^3O^2)]^2Hg$. A une solution aqueuse et bouillante d'acétanilide (1 gr.-mol.) on a ajouté petit à petit de l'acétate de mercure (1 gr.-mol.) et l'ébullition a été continuée jusqu'à ce qu'une goutte de la solution donnât avec la potasse un précipité tout à fait blanc. Par le refroidissement la solution a laissé déposer des tablettes brillantes et incolores, solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'eau bouillante, insolubles dans la benzine, fusibles à 218-220°.

Chlorure $Hg[C^6H^4 - AzH(COCH^3)Cl]^2Hg$. Aiguilles microscopiques insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 250°.

P-Mercure-acétanilide $Hg\begin{cases} C^6H^4.AzHCOCH^3 \\ C^6H^4.AzHCOCH^3. \end{cases}$

On prépare ce composé en traitant l'hydrate de p-mercure-diphénylènediacétyle-mercure-diammonium par la quantité théorique de sulfure de sodium ou de sulfhydrate de baryum. Longues aiguilles soyeuses et flexibles, peu solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, la ligroïne. Point de fusion : 244 à 246°. Se transforme en p-mercure-aniline sous l'action de la potasse à 100° (en tube scellé).

VIII. — Dérivés mercuriques de la benzylamine

Lorsqu'on fait agir les sels de mercure sur la benzylamine, il se forme des dérivés du « mercure-benzylammonium » $|HgAzHCH^2C^6H^5|^I$. Dans ceux-ci, le mercure n'entre jamais dans le noyau aromatique et, pour cette raison, ils se comportent avec les réactifs usuels comme les dérivés de mercure-ammonium.

Les sels de mercure-benzylammonium ont une tendance très marquée à former des sels doubles avec les sels de benzylamine correspondants.

Hydrate de mercure-benzylammonium $C^6H^5 - CH^2 - Az{\overset{\diagup H}{=}}Hg \diagdown OH$

Obtenu par l'action de la baryte caustique sur le sulfate. Base très énergique décomposant les sels alcalins avec mise en liberté d'alcali caustique. Absorbe avidement l'acide carbonique de l'air.

Acétate $C^6H^5.CH^2.AzH\ Hg\ (C^2H^3O^2)$. Se forme par l'action de l'acétate de mercure sur la benzylamine. Tablettes microscopiques, bien solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et l'alcool bouillant.

Azotate $C^6H^5.\ CH^2.AzH\ HgAzO^3 + C^6H^5.\ CH^2.AzH^2HAzO^3$. Paillettes brillantes et nacrées.

Chlorures : $C^6H^5.\ CH^2.\ AzHHgCl^2$. Légère poudre blanche insoluble.

$$3C^6H^5.CH^2.AzHHgCl + C^6H^5.CH^2.AzH^2HCl.$$
$$6C^8H^5.CH^2.\ Az\ HHgCl + C^6H^5.CH^2.\ AzH^2.HCl + Hg\ Cl^2.$$

Sulfates : $(C^6H^5.CH^2.AzHHg)^2SO^4$. Poudre amorphe insoluble. Se décompose à chaud sans fondre.
$(C^6H^5.CH^2.AzHHg)^2SO^4 + (C^6H^5CH^2.\ AzH^2)^2SO^4$. Poudre blanche insoluble.

IX. — Dérivés mercuriques de la quinoline

Ces dérivés renferment le radical complexe [Az — Hg — Az]^{II} qui fonctionne comme métal bivalent. Ils possèdent les propriétés des mercure-ammoniums.

Hydrate de mercure-quinoline
$$\begin{matrix} C^9H^7 - Az - OH \\ \rangle Hg \\ C^9H^7 - Az - OH \end{matrix}$$

Ne s'obtient qu'en solution aqueuse en décomposant son sulfate par la baryte caustique. Se décompose par l'évaporation en oxyde de mercure et quinoline. Neutralisé par des acides, il fournit des sels cristallisés peu ou point solubles.

Acétate $(C^9H^7 - Az)^2Hg\ (C^2H^3O^2)^2$. — 32 grammes d'acétate de mercure sont dissous dans l'eau tiède et à la solution obtenue on ajoute 26 grammes de quinoline. Grands prismes aplatis, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans le chloroforme et la benzine. Point de fusion, 148°.

[En partant de ce sel, l'auteur a préparé tout une séries d'autres sels].

X. — Dérivés mercuriques de la pyridine

Comme les dérivés de la quinoline, ceux de la pyridine renferment un radical complexe bivalent. Ce radical correspond à la formule $[C^5H^5\ Az - Hg - Az - C^5H^5]^{II}$. Les dérivés mercuriques de la pyridine se forment facilement par l'action des sels mercuriques sur la pyridine ou de l'oxyde de mercure sur les sels de la pyridine.

Hydrate de mercure-pyridine
$$\begin{matrix} C^5H^5 - Az - OH \\ \rangle Hg \\ C^5H^5 - Az - OH \end{matrix}$$

A été préparé en décomposant le sulfate par la baryte caustique ou en faisant bouillir l'oxyde de mercure avec une solution de pyridine. N'existe qu'en solution aqueuse.

Azotate $(C^5H^5.\ Az)^2Hg\ (AzO^3)^2$. Aiguilles incolores peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante.

Chlorures : $(C^5H^5.Az)^2HgCl^2$. Aiguilles brillantes fusibles à 108°, peu solubles dans l'eau bouillante.
$(C^5H^5.Az)^2HgCl^2 + HgCl^2$. Aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 108°.
$(C^5H^5.Az)^2HgCl^2 + 2HgCl^2$. Aiguilles incolores fusibles à 194-195°.
Sulfate $(C^5H^5.Az)2KgSO^4$. Prismes incolores aisément solubles dans l'eau.

XI. — Dérivés mercuriques de l'α-picoline

L'α-picoline fournit une série de dérivés mercuriques contenant le groupement bivalent $\left[C^6H^7 - Az - Hg - Az - C^6H^7\right]^{II}$.

Hydrate de mercure α-picoline

$$\begin{matrix} C^6H^7.Az\langle{}^{OH} \\ \quad\rangle Hg \\ C^6H^7.Az\langle{}_{OH} \end{matrix}$$

Obtenu en faisant agir le carbonate de baryte sur le sulfate correspondant. Solution incolore, très alcaline, décomposable par l'alcool. Se décompose en α-picoline et oxyde de mercure par l'évaporation.

Chlorures : $5\left[(C^6H^7.Az)^2HgCl^2\right] + HgCl^2$. Aiguilles brillantes peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 170-172°.

$(C^6H^7.Az)^2HgCl^2 + HgCl^2$. Aiguilles microscopiques peu solubles dans l'eau froide et l'alcool.

Sulfate $(C^6H^7.Az)^2HgSO^4$. 4 grammes de picoline dissous dans 5 centimètres cubes d'eau sont ajoutés à 6 grammes de sulfate de mercure finement pulvérisé. Aiguilles incolores très solubles dans l'eau.

XII. — Dérivés mercuriques de la pipéridine

Les dérivés mercuriques de la pipéridine contiennent le radical bivalent $(C^5H^{11}.Az - Hg - C^5H^{11})^{II}$.

Hydrate de mercure pipéridine

$$\begin{matrix} C^5H^{11} - Az - OH \\ \quad\rangle Hg \\ C^5H^{11} - Az - OH \end{matrix}$$

Résulte de l'action de carbonate de baryte sur le sulfate de la base. Solution incolore et fortement alcaline.

Chlorures $3\left[C^5H^{11}.Az)Hg\,Cl^2\right] + HgCl^2$. Aiguilles brillantes insolubles.

$2\left[(C^5H^{11}.Az)HgCl^2\right] + Hg\,Cl^2$. Poudre amorphe insoluble.

Sulfate $(C^5H^{11}.)AzHgSO^4$. S'obtient en traitant une solution aqueuse, chaude et saturée, par l'oxyde de mercure. Prismes brillants, très peu solubles dans l'alcool, aisément solubles dans l'eau.

XIII. — Mercure-urée et ses sels

Les dérivés mercuriques de l'urée, connus depuis longtemps, ont été considérés jusqu'en ces derniers temps comme des produits d'addition de l'urée et d'oxyde de mercure ou de sels de mercure. Il est maintenant acquis que ces dérivés contiennent le groupement bivalent $\left(CO\langle{}^{AzHHg}_{AzHHg}\right)^{II}$, la mercure-urée. Les sels de cette base se combinent facilement à l'urée. Les dérivés de la mercure-urée présentent tous les caractères des sels de mercure-ammonium.

Hydrate de mercure-urée $\left(CO\langle{}^{AzHgHOH}_{AzHgHOH}\right)$

Le composé $CO\,(AzH^2)^2.2HgO$ obtenu par Liebig (1) en traitant l'azotate de mercure par l'urée en solution alcaline n'est autre que l'hydrate de mercure-urée. Poudre blanche, très alcaline.

Acétate $CO(AzHgH)^2(C^2H^3O^2)^2$. Aiguilles fines, microscopiques.
Azotate $CO(AzHgH)^2(AzO^3)^2$. Poudre blanche et amorphe.
Chlorures : $CO(AzHgH)^2Cl^2.Cl^2$. Cristaux microscopiques.
$CO(AzHgH)^2Cl^2 + CO(AzH^2)^2(HCl)^2$. Longues aiguilles prismatiques.
Sulfate : $CO(AzHgM)^2SO^4$. Petits cristaux lourds et réunis en groupes, peu solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther et la benzine.

(1) *Annalen.*, t. 85, p. 289.

LA DÉCOUVERTE DU CARBURE DE CALCIUM DEVANT LES TRIBUNAUX

On lit dans la *Kölnische Zeitung*, du 18 juin 1898 :

Zu der bereits gemeldeten Nichtigkeitserklärung des Patents Bullier seitens des Patent-Amtes schreibt die Nat.-Ztg. ; « Dieses einem französischen Fachmanne, dem Assistenten des Prof Moissan, im Jahre 1894 erteilte Patent ist zur Zeit das einzige Calciumcarbid-Verfahren, das für die Praxis bisher von Bedeutung ist, und betrifft die Erzeugung des Calciumcarbids auf elektrothermischem Wege. Bisher ist das Patent, das sich für Deutschland in dem Besitz der Aluminium-Industrie in Neuhausen und der elektro-chemischen Werke in Bitterfeld — letztere bekanntlich ein Tochterunternehmen der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft — befand, ein grofses Hindernis für die Entwicklung dieser Beleuchtungsart in Deutschland gewesen, da die Besitzer nur zögernd Verpachtungen vornahmen. Durch die Nichtigkeitserklärung dürfte schon für die nächste Zeit ein Fallen der Carbidpreise in Aussicht stehen. Die Erfindung selbst ist genau in derselben Weise bereits früher von einem Americaner Wilson gemacht worden, welcher das Patent darauf ebenfalls im Jahre 1894 für America und England erteilt erhielt. Aber auch dieses Patent dürfte auf schwachen Füfsen stehen, da die nachweislich ersten Mitteilungen über Erzeugung von Calcium-carbid auf elektrothermischem Wege einem deutschen Forscher Prof. Borchers bereits 10 Jahre vorher zu verdanken sind. Letzterer nutzte jedoch die praktische Seite der Erfindung nicht aus. Für die Entscheidung des Patentamtes dürften diese Gesichtspuncte wohl bestimmend gewesen sein ».

Traduction

Berlin. — Renseignements télégraphiques du 17 juin :

Comme complément à la déclaration de nullité du brevet Bullier par le Patent-Amt de Berlin, que nous avions déjà annoncée, la *Nation.-Zeitung* nous donne les détails suivants. Ce brevet fut accordé en 1894 à un chimiste français, préparateur particulier du prof. Moissan, comme le seul procédé ayant un intérêt pratique pour la production du carbure de calcium par voie électrothermique. Jusqu'à présent, ce brevet qui est, en Allemagne, la propriété de la Société pour l'industrie de l'aluminium de Neuhausen et des Usines électrochimiques de Bitterfeld — celles-ci étant, comme on le sait, une entreprise succursale de la Société générale d'Electricité — a été un grand obstacle au développement de l'éclairage à l'acétylène en Allemagne, étant donné que les propriétaires n'avaient donné des licences qu'avec hésitation. On pourrait donc déduire de cette annulation une baisse prochaine des prix du carbure de calcium.

Cette même invention a été faite *exactement de la même manière* par un Américain, Wilson, qui avait obtenu, en 1894, des brevets, la protégeant en Amérique et en Angleterre. Mais ce brevet lui-même paraît être établi sur des bases très faibles, étant donné qu'il est prouvé que les premières communications concernant la genèse du carbure de calcium par voie électrothermique, sont dues à un savant allemand, le professeur Borchers, il y a déjà dix ans (1). Celui-ci, toutefois, ne chercha pas à en utiliser le côté pratique. On peut supposer que ces points de vue ont dû être décisifs dans la sentence de l'office impérial des brevets. »

La décision de l'Office impérial des brevets sera d'autant plus sensible à M. Moissan, que l'impartialité de cet office ne saurait être mise en doute, puisqu'il avait commencé par accorder le brevet demandé pour la découverte du carbure de calcium cristallisé. Mais, après les publications faites par le *Moniteur scientifique* sur l'historique de la question, en 1895, les choses commencèrent à changer de face. Malgré les articles intéressés parus en 3e page dans les journaux politiques, malgré les sollicitations auprès de lord Kelvin, celui-ci, non seulement maintint sa lettre que le *Moniteur scientifique* fit connaître en France pour la première fois, mais en écrivit une seconde pour affirmer que le carbure de calcium que M. Wilson lui avait adressé en 1892 *était bien cristallisé*. Le *Moniteur scientifique* a donc eu raison sur toute la ligne, et, grâce à son intervention, les industriels vont pouvoir fabriquer du carbure de calcium sans passer sous les fourches caudines de M. Moissan.

Il ne semble pas douteux, en effet, que le procès en instance en France, ne soit une confirmation de ce qui vient d'être jugé à l'étranger.

Nous ferons connaître le résultat de ce procès français, dans lequel les intérêts de tous les industriels sont défendus, dans la personne de la Société de Froges, par M. Raymond Poincaré, ancien ministre de l'Instruction publique, contre M. Moissan, membre de l'Institut.

---

(1) A la séance annuelle de la *Société électrochimique allemande*, tenue à Francfort le 7 juin 1895, M. Borchers s'exprimait ainsi :

« Je vais faire fonctionner devant vous l'appareil (four électrique), qui m'a permis, il y a dix ans (en 1885), non seulement de préparer le carbure de calcium, mais encore de démontrer que les oxydes réputés jusqu'ici irréductibles peuvent au contraire être réduits sans difficulté par le charbon. »

Et plus loin :

« Moissan réduit aujourd'hui, dans son four électrique, tous les oxydes métalliques les uns après les autres. Il explique toutes les réactions qu'il observe comme si elles étaient parfaitement inconnues avant lui, et chacune d'elles fait l'objet d'une communication à l'Académie des sciences.

..... Je veux bien ne pas mettre en doute la bonne foi de M. Moissan, et j'accorde que les recherches de Wilson ont fait passer la fabrication du carbure de calcium du domaine de la science dans celui de l'industrie. Il n'en reste pas moins vrai que le *mode de préparation* a été indiqué, il y a dix ans, par un chimiste allemand.... » (*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1895, p. 164. — Cf. *Bericht über die Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft vom 6 bis 8 Juni 1895 in Frankfurt a. M.*).

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 16 mai. — M. le secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Souillard, correspondant pour la section d'astronomie.

M. le Président se fait l'interprète des regrets de l'Académie.

— Sur l'impossibilité de certaines séries de groupes de points sur une surface algébrique. Note de M. E. Picard.

— Sur quelques causes d'incertitude dans le dosage précis de l'acide carbonique et de l'eau dilués dans de grands volumes d'air. Note de M. Armand Gautier.

Après un lavage soigné à la potasse de 90 litres d'air, chaque litre d'air contenait encore 0,022 mgr. d'acide carbonique ; la potasse avait laissé échapper 0,0108 cc. d'acide carbonique par litre, soit un volume égal aux 11 millionièmes environ de l'air circulant. Telles sont les proportions qui peuvent échapper quand on ne prend pas des précautions tout à fait minutieuses. Lorsque l'on voudra déterminer des quantités d'acide carbonique avec une approximation de un volume sur cent mille ou un million de volumes des gaz circulants, on devra employer le dispositif suivant : un premier tube à potasse caustique qui absorbera la majeure partie de cet acide ; un second tube de 12 à 15 centimètres de long, rempli de cristaux d'hydrate de baryte légèrement humecté d'eau qui arrêtera les dernières traces d'acide carbonique.

Quant au dosage de l'eau, on pourra l'obtenir sans inconvénient en faisant barboter le gaz dans l'acide sulfurique. Cependant, cet acide peut dissoudre à froid les gaz circulants ; il faut donc, quand on le peut, lui substituer l'anhydride phosphorique préalablement chauffé dans l'air sec jusqu'à constance de poids, lorsqu'il s'agit de dessiccation bien complète et d'analyses gazeuses très précises.

— Sur un actinomètre absolu. Note de M. Crova.

— Agglutination du bacille de la tuberculose vraie. Note de M. Arloing.

— M. Ad. Carnot fait hommage à l'Académie du premier volume de son « Traité d'analyse des substances minérales ».

L'observatoire du Mont Hamilton envoie à l'Académie deux photographies de l'éclipse totale de soleil du 21 janvier 1898.

— M. Louis Thénard soumet au jugement de l'Académie un mémoire intitulé : « Principe universel des forces ».

— MM. Pellier adressent une note sur le problème de l'Aviation.

— Sur le développement de la fonction perturbatrice. Note de M. Féraud.

— Sur les groupes hamiltoniens. Note de M. Miller.

— Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium. Note de M. Dewar.

James Clark Maxwell avait des doutes sur la possibilité de liquéfier l'hydrogène. Or, M. Dewar, au moyen d'un appareil spécial, vient de liquéfier et même solidifier l'hydrogène. Ce gaz refroidi à — 250° C. sous une pression de 180 atmosphères, s'échappait continuellement à l'extrémité d'un tube en serpentin, avec une très grande vitesse, dans un vase vide doublement argenté et de construction spéciale, entièrement entouré d'un espace vide maintenu au-dessous de — 200° C. L'hydrogène liquide commence à couler de ce vase vide dans un autre doublement isolé par un troisième vase vide. En cinq minutes environ, 20 centimètres cubes d'hydrogène liquide furent recueillis ; à ce moment, le jet d'hydrogène se solidifia par l'accumulation dans les tubes de l'air mélangé à l'hydrogène impur. Le rendement en liquide fut environ de 1 % du gaz. Quant à l'hélium, il fut liquéfié dans un petit ballon terminé par un tube étroit. Ce dernier fut placé dans l'hydrogène liquide : on vit alors un liquide distinct se condenser.

— Sur un tube de Crookes régénérable par osmose. Note de M. Villard.

— Sur une propriété des écrans fluorescents. Note de M. Villard.

Il résulte de cette note qu'il faut que les écrans fluorescents, quand on ne s'en sert pas, restent librement exposés au jour, afin que la modification, due aux rayons X, puisse s'effacer dans l'intervalle de deux opérations.

— Sur les poids moléculaires des gaz facilement liquéfiables. Note de M. D. Berthelot.

— Sur la préparation et les propriétés du fluorure de glucinium anhydre et de l'oxyfluorure de glucinium. Note de M. Lebeau.

On obtient le fluorure de glucinium anhydre par le procédé de Berzélius. On dessèche le fluorure préparé de cette façon (action de HFl sur l'hydrate de glucinium) dans un courant de gaz fluorhydrique en chauffant progressivement au rouge vif. On peut aussi préparer ce corps par la méthode de M. Poulenc (calcination des fluorures ammoniacaux). Le procédé de Berzélius ne donne qu'un oxyfluorure et non un fluorure. On a vu comment il fallait opérer pour obtenir le fluorure anhydre par ce procédé.

— Sur un mode de formation synthétique du carbonyle ferrocyanure de potassium. Note de M. Miller.

On obtient rapidement et facilement ce corps en chauffant en vase clos à 130° une solution de cyanure jaune de potassium à 200 grammes de sel cristallisé par litre avec de l'oxyde de carbone, en quantité un peu plus qu'équimoléculaire. Il se dégage, pendant la réaction, de l'ammoniaque, et il se forme du formiate de potassium. On peut donc exprimer cette réaction par l'équation :

$$K^4\overline{FeCAz^6} + CO + 2H^2O = K^3\overline{FeCAz^5}CO.AzH^3 + HCO^2K.$$

— Sur un nouvel alcool tertiaire incomplet, le diméthylhepténol. Note de M. Barbier.

Ce nouvel alcool tertiaire a été obtenu en chauffant dans un autoclave en bronze, pendant 8 heures à 150° C., un mélange de 200 grammes de lémonol et 100 grammes de potasse caustique dissoute dans un peu d'eau. On précipite par l'eau, on lave la couche huileuse avec une solution diluée d'acide acétique, puis avec de l'eau et l'on sèche. On rectifie deux fois dans le vide le liquide obtenu. Le corps recueilli

est un liquide à odeur rappelant la méthylhepténone naturelle; il fixe une molécule de brome. Chauffé à 140° avec de l'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium fondu, il donne un éther acétique bouillant à 84°-86° sous 11 millimètres. Il répond à la formule $C^9H^{18}O$. Il donne, par oxydation, de l'acétone, de la méthylhepténone naturelle et une petite quantité d'acide lévulique. Sa formule de constitution peut être représentée par le schéma suivant :

$$\underset{\displaystyle CH^3}{CH^3C} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{C}(OH) - CH^3$$

qui rend compte des réactions observées. Traité à froid par l'acide sulfurique à 50 % pendant 16 heures et agité fréquemment, il donne un glycol bitertiaire très pur, stable, qui se déshydrate facilement en donnant de l'oxyde de diméthylheptène représenté par le schéma :

```
           CH²
     H²C ╱    ╲ CH²
H³C ╲   |      |    ╱ CH³
      C          C
H³C ╱    ╲    ╱    ╲ CH³
            O
```

liquide incolore, bouillant à 132°-133° à odeur de menthe et de camphre.

Le diméthylhepténol se trouve en petite quantité dans l'essence de linalol.

— Ethane pyrocatéchine et dérivés. Note de M. Moureu.

Dans ce travail, l'auteur s'est proposé d'étudier l'influence du noyau oxygéné sur le noyau aromatique. Il est arrivé à cette conclusion, que l'éthane pyrocatéchine se comporte comme un éther dialcoolique ordinaire d'orthodiphénol et que l'influence sur le noyau aromatique de la fonction éther éthylénique qui forme à elle seule le noyau oxygéné est analogue à celle de deux fonctions éther oxyde à chaine ouverte. Le nitro-éthane pyrocatéchine donne un nitrile identique à celui obtenu au moyen de l'aldéhyde éthane protocatéchique ou homopipéronal.

— Des microorganismes des vins tournés. Note de MM. Bordas, Joulin et Raczkowski.

— Des verres périscopiques. Note de M. Ostwalt.

— Variations commandées par la lune dans la pression et les composantes horizontales du vent. Esquisse de discussion des formules. Génération des dépressions. Note de M. Poincaré.

— M. Mascart communique, au sujet des tremblements de terre du 6 mai 1898, les nouveaux renseignements transmis par MM. Jullien, Guerby, André et Soret.

— M. Perry adresse une note de physique mathématique ayant pour titre : « Sur le mouvement conjugué du mouvement de concentration ».

Séance du 23 mai. — Notice sur M. Souillard. Correspondant pour la section d'astronomie, par M. O. Callandreau.

M. Souillart avait été élu correspondant en remplacement de M. Gylden. Ce savant s'était surtout occupé de l'étude de la théorie des satellites de Jupiter, et réussit à apporter d'importants compléments au chef-d'œuvre de Laplace.

— Quelques remarques relatives aux périodes des intégrales doubles et aux cycles à deux dimensions dans les surfaces algébriques. Note de M. Picard.

— Nouvelles recherches sur les réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en présence des alcalis. Note de M. Berthelot.

L'oxydation du pyrogallol varie suivant la nature de l'alcali. Quant aux produits obtenus, on peut dire que sur les trois molécules d'acétylène qui ont concouru à la formation de la benzine, deux sont brûlées en donnant de l'eau et de l'acide carbonique, tandis que la troisième demeure soudée avec trois autres molécules du pyrogullol pour donner des dérivés du triphényléthane.

— La chromophotographie appliquée à l'étude des actes musculaires dans la locomotion. Note de M. Marey.

— L'origine des vertébrés. Note de M. Perrier.

— M. Delaurier soumet au jugement de l'Académie une note ayant pour titre : « Recherches sur la navigation aérienne sans ballon ».

— Sur les surfaces minima. Note de M. Guichard.

— Sur les systèmes d'équations différentielles auxquels satisfont les fonctions quadruplement périodiques de seconde espèce. Note de M. Krause.

— Méthode pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur. Note de MM. Baille et Féry.

Emploi des champs tournants magnétiques pour la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur. Les nombres trouvés varient entre 422 et 426 kilogrammètres.

— Sur l'osmose liquide à travers une membrane de caoutchouc vulcanisé. Note de M. Flusin.

— Amélioration des clichés photographiques surexposés. Note de M. Mercier.

Il suffit de plonger la plaque, même fortement surexposée, dans une solution d'émétique (2,5 gr. pour 100 grammes d'eau) pendant deux minutes, laisser sécher et développer à l'hydroquinone.

— Sur un appareil destiné à aérer l'eau distillée ou bouillie. Note de M. Maillet.

— Récapitulation des poids atomiques calculés par la méthode des densités limites. Note de M. D. Berthelot.

Conclusions : L'hypothèse d'Avogadro, d'après laquelle : volumes égaux de tous les gaz renferment même nombre de molécules, est une loi limite, qui se vérifie exactement pour de très faibles pressions. Par suite, les poids moléculaires des gaz sont proportionnels à leurs densités limites. Ces densités limites s'obtiennent en multipliant les densités normales (c'est-à-dire prises à 0° sous la pression atmosphérique) par le facteur $1-\varepsilon$ qui représente l'écart de la compressibilité du gaz par rapport à celle d'un gaz parfait entre 0 et 1 atmosphère.

— Sur la détermination des poids moléculaires des gaz. Réponse de M. Margfoy à M. D. Berthelot.

Dans cette réponse, nous noterons seulement ce passage : « Je nie donc qu'on puisse rien découvrir sur la détermination des poids moléculaires avec le seul secours des densités, aux conditions normales, à moins qu'on n'appelle à son aide l'hypothèse d'Avogadro, avec ses conséquences, hypothèse dont je me suis attaché, et je remercie M. Berthelot de l'avoir rappelé, à démontrer l'inexactitude justement pressentie, d'ailleurs, par M. M. Berthelot (Synth. Chim., p. 163).

— Sur les zones de réactions. Note de M. Alb. Colson.

— Sur les mélanges phosphorescents formés par le sulfure de strontium. Note de M. Mourelo.

30 grammes de carbonate de baryum, 30 grammes de carbonate de strontium et 30 grammes de soufre sont chauffés au rouge cerise pendant 2 heures. On peut remplacer le carbonate de baryum par le carbonate de calcium. On peut aussi, en employant les mêmes proportions que ci-dessus, chauffer du carbonate de baryum, du carbonate de calcium et du soufre.

— Sur les limites d'inflammabilité des vapeurs combustibles. Note de MM. Le Chatelier et Boudouard.

D'une manière générale, la limite d'inflammabilité du plus grand nombre des composés du carbone correspond à une chaleur de combustion voisine de 12,5 cal.

— Analyse spectrale de quelques minéraux non conducteurs par les sels fondus et réactions des éléments. Note de M. De Gramont.

— Synthèse de la safranine. Note de M. Jaubert.

La synthèse de la safranine serait impossible par l'action d'une amine aromatique paranitrosée sur un dérivé monoalcoylé de la métaphénylènediamine chaque fois que le radical phénylique est doublement substitué en ortho par rapport à l'azote. Il en est ainsi pour la trinitrophénylmétaphénylènediamine dont la condensation avec la nitrosoaniline est incompatible avec la formule asymétrique, tandis que, avec le schéma symétrique, cette condensation doit avoir lieu avec facilité. L'expérience est venue vérifier cette manière de voir. En effet, on obtient la trinitrophénosafranine par l'action du chlorure de picryle sur le chlorhydrate de m-phénylènediamine en présence d'acétate de soude anhydre et d'alcool. Par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la trinitro-m-amidophénylamine, on obtient de la dinitrodiméthylphénosafranine que l'on peut préparer aussi par l'oxydation de quantités équimoléculaires de phénylènediamine et de trinitro-m-diméthylamidodiphénylamine.

— Action du chlorure d'aluminium et du chlore en présence du chlorure d'aluminium sur le chloral anhydre. Note de M. Mouneyrat.

En faisant passer un courant de chlore bien sec sur du chloral mélangé à du chlorure d'aluminium, le tout étant maintenu à 70-80°, on obtient de l'hexachloréthane C^2Cl^6 fusible à 187-188° en tube capillaire et bouillant à 185° (?)

— Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates. Note de M. Léo Vignon.

Pour doser séparément, dans un superphosphate ou un engrais, l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide soluble dans le citrate, il est indiqué de doser directement l'acide phosphorique soluble dans l'eau, ensemble l'acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate et, par différence, l'acide soluble dans le citrate.

— Sur l'oxyde de carbone contenu normalement dans le sang. Note de Nicloux.

La présence de l'oxyde de carbone dans le sang peut être due, soit à la présence de ce gaz dans l'air respiré, soit à la production directe de ce corps dans l'organisme lui-même. La première hypothèse ne semble pas confirmée par l'expérience. Quant à la seconde, l'auteur démontrera sa réalité dans un prochain travail.

— Sur les champignons intermédiaires aux Trichophytons et aux Achorions. Note de M. Bodin.

— Sur les minéraux fumeroles basaltiques de Royat (Puy-de-Dôme). Note de MM. Lacroix et Gautier.

— L'acidité urinaire et sa détermination. Note de M. Ch. Lapierre.

D'après l'auteur, le procédé le plus exact consiste à alcaliniser l'urine avec une liqueur titrée de soude, précipiter les phosphates par le chlorure de baryum, puis doser l'alcalinité résiduelle.

— Tremblements de terre du 6 mai 1898. Documents communiqués par M. M. Léyy.

Séance du 31 mai. — Etudes photographiques sur quelques parties de la surface de la lune. Note de MM. Lœwy et Puiseux.

— Sur la préparation et les propriétés des dialcoylamido-anthraquinones-3. Note de MM. Haller et Guyot.

Chauffant à 175°-180° C. 1 partie d'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque avec 10 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient la diméthylamidoanthraquinone en même temps que des produits d'oxydation mal définis. Pour obtenir un meilleur rendement, on prend l'acide diméthylbenzylbenzoïque, que l'on chauffe une demi-heure environ à 80° C. avec 12 parties d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi le diméthylamidoanthranol, très altérable. Ce corps, oxydé par du perchlorure de fer à 1,30 de densité, donne la diméthylamidoanthraquinone; le rendement est de 80 à 85 % du rendement théorique. L'acide diéthylbenzoylbenzoïque se comporte comme son homologue inférieur.

— De la création des nouvelles articulations entre des os normalement indépendants dans les cas où les anciennes articulations, complètement détruites, ne peuvent être reconstituées. Cas de néarthrose cléido-humérale obtenue par la fixation à la clavicule de l'extrémité flottante de la diaphyse humérale. Note de M. Ollier.

— Apparition dans le sérum sanguin, sous l'influence de produits chimiques, d'une matière capable d'agglutiner le bacille de la tuberculose vraie. Note de M. Arloing.

— Sur des appareils d'aviation. Note de M. Ader.

— M. Jaime Ferran soumet au jugement de l'Académie un mémoire ayant pour titre : « Nouvelles découvertes relatives au bacille de la tuberculose et à la solution expérimentale du problème de la prophylaxie et de la guérison de cette maladie.

— M. Mitour adresse un mémoire intitulé : « Photographie à travers les corps opaques par les ondes électriques statiques unipolaires ».

— M. Delahousse adresse un mémoire intitulé : « Hygiène des grandes Industries : Porcelaine, cordonnerie, couture ».

— Sur les surfaces à courbure totale constante. Note de M. Guichard.

— Sur la forme que prend, par la suppression de certains termes, un développement en série entière. Note de M. Riquier.

— Sur une méthode de détermination du numéro d'ordre d'une frange d'ordre élevé. Note de MM. Fabry et Perot.

— Sur les rayons cathodiques. Note de M. Villard.

Les rayons cathodiques, les rayons de Goldstein, et l'afflux cathodique paraissent formés aux dépens d'une matière possédant, d'une matière constante, la propriété de réduire certains oxydes.

— Actions de quelques carbonates sur l'acétate chromeux. Note de M. Baugé.

Le carbonate chromeux forme, avec le carbonate de potassium, un sel double de couleur jaune, cristallisé, possédant la formule $(CO^3K^2CO^3Cr)^2 3H^2O$ et un sel double de couleur rouge à formule indéterminée. Le carbonate de magnésium donne un composé rouge brun ; les autres carbonates alcalino-terreux sont sans action.

— Sur les états d'équilibre du système ternaire : Plomb-étain-bismuth. Note de M. Charpy.

— Sur la diméthylpipérazine et quelques combinaisons phénoliques de cette base. Note de MM. Cazeneuve et Moreau.

La pipérazine ou hexahydro-γ-diazine donne, avec les carbonates phénoliques, des uréthanes. Avec la diméthylpipérazine on n'obtient rien d'analogue. Ainsi, en chauffant molécule à molécule, au soin de l'alcool à 93°, de la diméthylpipérazine avec un carbonate phénolique, il y a dégagement d'acide carbonique et formation de combinaisons diphénoliques correspondant à la formule générale :

$CH^3 — CH \quad CH^2$

R.OHAzH⟨ ⟩AzHR.OH

$CH^2 \quad CH — CH^3$

Cette action saponifiante de la diméthylpipérazine fait penser qu'elle a une constitution différente de celle admise et qu'elle n'est pas une base cyclique secondaire, non plus qu'un dérivé diméthylé de la pipérazine.

— Chaleur de neutralisation de l'acide phénylphosphorique. Note de M. Bélugou.

Les nombres trouvés pour les chaleurs de neutralisation de l'acide phénylphosphorique confirment les résultats obtenus avec l'acide glycérophosphorique.

— Sur quelques dérivés halogénés de l'éthylphénylcétone. Note de M. Collet.

Ces dérivés halogénés ont été obtenus par l'action des chlorures de propionyle et d'α-bromopropionyle sur le benzène monochloré ou monobromé en présence de chlorure d'aluminium.

L'éthyl-p-phénylcétone est en lamelles fusibles à 236° ; l'oxime fond à 62°-62°,5, l'hydrazone à 94°-96° ; elles sont toutes les deux cristallisées. Le dérivé bromé fond à 251° C., son oxime à 90°-91° et son hydrazone à 99°-101°. L'auteur décrit encore la bromethyl-p-chlorophénylcétone obtenue au moyen de l'α-bromopropionyle et de la chlorobenzine. Elle est en cristaux fusibles à 77°,5. Son anilide fond vers 111°-111°,5 ; elle est en cristaux jaunes. La bromo-éthyl-p-bromophénylcétone est en lamelles fusibles à 84°-84°,5 ; son anilide, en écailles jaunâtres, fond à 109°5-110° C.

— Sur le polymorphisme. Note de M. Wallerant.

— Examen d'un combustible minéral au moyen des rayons X. Note de M. Couriot.

Cet examen est basé sur ce fait que le diamant, le bois, le charbon laissent passer les rayons X, tandis que la silice et les silicates sont imperméables à ces rayons.

— Régime du bassin artésien de l'Oued Rir (sud algérien) et moyens de mieux utiliser les eaux d'irrigation.

— Sur la répartition du gluten et de ses principes immédiats dans l'amande farineuse du grain de froment. Note de M. Fleurent.

La quantité de gluten va en augmentant du centre à la périphérie de l'amande farineuse, et ce gluten est d'autant plus riche en gluténine qu'on s'approche le plus de la face interne du son. (Parmentier, il nous semble, avait déjà constaté le fait).

— Influence de l'asphyxie sur la teneur du sang en oxyde de carbone. Production de l'oxyde de carbone dans l'organisme. Note de M. Nicloux.

L'asphyxie diminue la teneur du sang en oxyde de carbone. On retrouve, après trois quarts d'heure de respiration à l'air libre, dans le sang de l'animal à demi asphyxié, la même proportion d'oxyde de carbone qu'avant l'asphyxie.

Séance du 6 juin. — Nouvelles études photographiques sur la surface de la lune. Note de MM. Lœvy et Puiseux.

— Sur un nouvel électrodynamomètre absolu. Note de M. Marcel Deprez.

— Sur un nouvel élément constituant de l'air atmosphérique. Note de MM. William Ramsay et Morris Travers.

750 centimètres cubes d'air liquide ont été évaporés jusqu'à réduction à 10 centimètres cubes. Le gaz provenant de ce résidu a été privé d'oxygène par traitement au cuivre et d'azote par traitement au mélange de chaux et de magnésium en poudre, suivi par l'action d'étincelles électriques en présence de la soude. On a obtenu finalement 26,2 cc. d'un gaz montrant faiblement le spectre de l'argon et, de plus, un spectre qui n'a pas encore été signalé. Le nouveau spectre n'a pu être séparé de celui de l'argon, mais il est caractérisé par deux raies fort brillantes, dont l'une est presque identique à D_3 et presque aussi brillante. Des mesures faites avec un réseau de 14 438 lignes par pouce ont fourni les nombres suivants :

D_1 5895,0. — D_2 5889,0. — D_3 5875,9. — D_4 5866,65 + 1,7 pour réduction au vide.

Il existe encore une raie verte, comparable en intensité à la raie verte de l'hélium, dont la longueur d'onde est 5566,3, et une ligne verte un peu plus faible, dont la longueur d'onde est 5557,3.

La densité approchée du gaz a été mesurée et trouvée égale à 22,47 (O = 16).

Ce nouveau gaz est dénommé « Krypton », son symbole est Kr. Si 22,5 représente une densité minimum, le kripton aura sans doute une densité égale à 40, avec le poids atomatique 80, et se placera dans les séries de l'hélium.

— M. Berthelot fait remarquer que la forte raie verte 5566,3 du krypton coïncide sensiblement avec la raie brillante n° 4 (5567) de l'aurore boréale, et il propose le nom d'*éosium*.

— MM. Cornu et de Lapparent sont adjoints à la commision chargée d'examiner le mémoire de M. A. Marx sur « l'Ether principe universel des forces ».

— Sur les surfaces à courbure totale constante. Note de M. Guichard.

— Sur les systèmes d'équations différentielles auxquelles satisfont les fonctions quadruplement périodiques de seconde espèce. Note de M. Krause.

— Sur la détermination des numéros d'ordre des franges d'ordre élevé. Note de MM. Perot et Fabry.

— Sur le pouvoir rotatoire du quartz dans l'infra-rouge. Note de M. Dongier.

— Comparaison du champ Hertzieu dans l'air et dans l'huile. Note de M. Albert Turpain.

— Sur les résonnateurs et sur l'effluve de résonnance. Note de M. Oudin.

— Visibilité de la tache aveugle. Note de M. Charpentier.

— Action du persulfate d'ammoniaque sur l'argent des phototypes, et utilisation de cette réaction. Note de MM. Lumière frères et Seyewetz.

Il deviendra possible, par l'emploi du persulfate d'ammoniaque, de tirer parti le plus complètement possible des clichés manquant de pose, en poussant le développement à fond sans se préoccuper de la dureté de l'épreuve obtenue, de façon à faire venir le maximum de détail, puis on laissera le cliché dans la solution de persulfate d'ammoniaque, en arrêtant l'action au moment convenable.

— Des causes de troubles apportés aux images radiographiques par l'emploi des écrans renforçateurs Note de M. A. Londe.

On ne pourra utiliser les écrans renforçateurs que pour les travaux n'exigeant pas de finesse, car ils produisent un trouble de l'image dû à une variété de halo par diffusion.

— Sur la constitution des alliages ternaires de plomb, étain et bismuth. Note de M. Charpy.

Dans les alliages ternaires il y a, en général, trois dépôts successifs : le premier, formé par un corps pur, métal simple ou composé d'étain, le second, par un mélange de deux corps, dont l'un est celui qui s'est déposé le premier ; le troisième, par un mélange de trois corps, comprenant les deux qui se sont déposés précédemment. Le nombre des dépôts peut se réduire à deux et même un, par suite de la formation de solutions solides. La nature des dépôts successifs et leur proportion relative dépendent exclusivement de la composition chimique de l'alliage.

— Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazites. Note de M. Boudouard.

Les procédés de fractionnement (sulfates, nitrates, acétylacétonates, éthylsulfates) donnent une limite inférieure de termes indédoublables, limite qui varie autour de 96. Cette limite n'est-elle qu'apparente ? C'est un point à éclaircir.

— Acide carbonique de l'atmosphère. Note de MM. Albert Lévy et Meuriet.

Les auteurs de la présente note pensent que les alcalis, potasse et baryte, ont une double action sur l'air atmosphérique : ils absorbent de l'acide carbonique à peu près de la même façon ; mais, au contact de l'oxygène de l'air, ils transformeraient en acide carbonique, et cela avec une vitesse différente, le carbone des matières organiques gazeuses qui existent dans l'air.

— Sur une heptacétine cristallisée dérivée de l'ouabaïne. Note de M. Armand.

L'anhydride acétique, soit seul, soit additionné de chlorure de zinc, agit facilement à chaud sur l'ouabaïne anhydre, mais l'on obtient ainsi toujours des acétines amorphes fortement colorées, constituées vraisemblablement par des mélanges. A froid, la réaction est très longue à se produire, mais on obtient alors une acétine cristallisée. Cette acétine est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'acide acétique même étendu, facilement dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid. Elle est presque insoluble dans l'éther acétique et dans l'acétone, elle cristallise en lamelles rhombiques anhydres. Elle fond vers 310° C. en se décomposant rapidement. Elle est lévogyre $\alpha_D = -68^\circ,5$. Saponifiée, elle donne un composé acide amorphe, différant de l'acide ouabaïque par son pouvoir rotatoire. Ce corps hydrolysé donne du rhamnose et une résine. L'ouabaïne contient donc neuf hydroxyles, dont quatre appartiennent certainement au groupe rhamnose ; les cinq autres appartiennent au groupement inconnu qui se déshydrate avant saponification.

L'acétine amorphe contient plus de carbone et moins d'acide acétique. Elle semble résulter d'un produit de déshydratation de l'ouabaïne qui, sans doute, perd 2 molécules d'eau avant de s'éthérifier.

— Sur quelques acétals de la pyrocatéchine. Note de M. Moureu.

Par l'action de l'acétal monochloré sur la pyrocatéchine monoiodée en tube scellé à 175° C., en présence de l'alcool absolu, on obtient de l'oxyacétalphénol et du diacétal. Le monoacétal, hydrolysé à l'ébullition par l'acide acétique étendu, donne une aldéhyde bouillant à 139° (H = 9 millimètres), qui ne se colore pas par le perchlorure de fer, quoique étant phénolique, Par la chaleur, les aldéhydes se décomposent en donnant l'éther pyrocatéchine qui se polymérise rapidement. L'éther acétique distille sans décomposition à 141° (H = 8 millimètres). Sous l'influence de la chaleur, il perd de l'alcool et donne l'éthoxyléthane pyrocatéchine qui est un corps huileux bouillant à 247° (corr.) et ayant pour densité 1,158 à 0°. Soumis à l'hydrolyse par l'acide sulfurique étendu, il donne un aldéhyde soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.

— Nitration de la cellulose et de ses dérivés oxy et hydro. Note de M. Léo Vignon.

Il résulte de cette note que la cellulose, dans sa transformation en hydro et en oxycellulose, n'a pas

éprouvé de changements très considérables dans la structure élémentaire de son type chimique initial. Elle n'a subi, pour ainsi dire, que des modifications partielles.

— Mucine nouvelle, extraite d'un kyste ovarien. Note de M. Charles LEPIERRE.

Le liquide ovarien, après une ébullition de 15 heures à 100° avec deux fois et demi son poids d'eau, est précipité par l'acide acétique. La mucine, ainsi obtenue, présente tous les caractères des vraies mucines ; elle donne un glucose non fermentescible et n'agissant pas sur la lumière polarisée, mais réduisant la liqueur de Fehling et donnant une osazone fusible à 164-165°. Cette mucine spéciale n'est soluble ni dans les alcalis, ni dans les acides minéraux.

— Sur les holothuries recueillies par le *Travailleur* et le *Talisman*. Note de M. R. PERRIER.

— Caractéristiques du schiste bitumineux du Bois-d'Asson (Basses-Alpes). Note de M. E. BERTRAND.

— Sur les malades rapatriés par les navires affrétés du commerce et les transports-hôpitaux de l'Etat. Note de M. BONNAFY.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 11 mai 1898.

La lecture du procès-verbal de la dernière séance donne lieu à la rectification suivante :

M. Alb. Scheurer propose d'ajouter à l'énoncé du prix N° 60 : « Il devra, en outre, indiquer sous l'impression de quelles radiations se produit chacune des réactions étudiées ». — Adopté.

Le pli cacheté N° 859, déposé le 2 mars 1896 par M. Henri Grosheintz, ouvert sur sa demande le 30 mars 1898, concerne un article réserve sous rouge de nitrosamine et sel d'indigo de Kalle, imprimés simultanément. On imprime sur tissu préparé en β-naphtolate de soude, un dessin avec une couleur réserve, renfermant du sel d'étain, puis, par-dessus, un dessin cadrant à deux couleurs en rouge de nitrosamine et en sel d'indigo de Kalle, sèche et passe en soude pour développer le bleu. La réserve apparaît en blanc sous le rouge et le bleu.

Le pli cacheté N° 860, déposé le 2 mars 1896 par M. Henri Grosheintz, ouvert sur sa demande le 30 mars 1898, décrit un enlevage blanc et rouge de nitrosamine sur bleu cuvé avec conversion puce. Sur le tissu, teint en bleu cuvé moyen et préparé en β-naphtolate de soude, on imprime du rouge de nitrosamine, on imprime ensuite par-dessus un soubassement avec le blanc habituel au chromate de potasse et passe en cuve oxalique. L'effet obtenu est un enlevage blanc dans les parties bleues et rouge dans les parties recouvertes de nitrosamine.

Le comité demande l'impression des plis N°s 859 et 860, avec échantillons à l'appui ; M. Grosheintz est prié de rechercher auparavant si les deux procédés décrits n'ont pas été, antérieurement, l'objet d'une publication.

La Badische Anilin und Sodafabrik demande, dans une lettre du 24 mars 1898, à concourir au prix N° 21, pour la production de l'indigo artificiel commercial. — Le comité estime qu'il y a lieu de décerner le prix et charge M. Albert Scheurer de rédiger un rapport sur cette question, pour être présenté à la prochaine séance de la Société.

Sur la proposition de M. Nœlting, le comité décide de récompenser les beaux traxaux de M. le Prof. Bayer, de Munich, sur la constitution et la synthèse de l'indigo, en lui décernant le prix N° 11. — Adopté. M. Nœlting est chargé de faire un rapport circonstancié, qui sera présenté, en même temps que le rapport de M. Scheurer, à la prochaine séance de la Société.

M. le secrétaire donne connaissance de deux plis cachetés de M. A. Fourneaux, N°s 786 et 787, déposés le 23 juillet 1894 et ouverts en séance du 30 mars 1898, sur la demande de l'auteur.

Le premier pli traite d'enlevages sur bleu d'alizarine vapeur, consistant, en principe, dans l'application du rongeant au prussiate et chlorate ; l'auteur, dans une note additionnelle, préconise la substitution du prussiate jaune au prussiate rouge et l'emploi des sels de sodium. — Renvoyé à l'examen de M. Jeanmaire.

Le second pli décrit un procédé pour imiter les effets de tissage brochés, pour doublures, au moyen d'impression d'une couleur à l'oxyde de zinc et albumine additionnée d'épaississants appropriés. — Renvoyé à l'examen de M. Cam. Schœn.

M. Meunier-Dollfus soumet au comité différents documents, de la part du « Verein für chemische Industrie, » de Francfort, faisant opposition aux droits de douane sur le pyrolignite de chaux, demandés par l'Association allemande des fabricants d'acide acétique par l'alcool, et donne lecture d'un rapport sur cette question. — Il est décidé que ces pièces seront remises au Syndicat des Imprimeurs. L'établissement d'un droit sur ce produit serait très préjudiciable à l'industrie de l'impression.

M. Albert Scheurer donne lecture d'un rapport qu'il a fait avec M. Eug. Wild sur une demande de prix concernant un nouveau psychromètre pour cuve de vaporisage (séance du 11 mars 1896), devise : *Umsonst bist du von edler Glut entbrannt, wenn du nicht sonnenklar dein Ziel erkannt.* — Quoique le système décrit par l'auteur n'ait pas subi la sanction de la pratique et, par ce fait, ne réponde pas aux exigences du prix N° 58, les rapporteurs, trouvant l'idée fort ingénieuse, concluent qu'il y a lieu d'encourager l'auteur en lui décernant une médaille de bronze, et proposent de renvoyer la question au conseil d'administration. Le comité approuve ces conclusions.

Sur la proposition de plusieurs membres, le comité demande l'adjonction de M. L. Bloch et de M. Zübelen.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 680 AOUT Année 1898

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par **M. A. Granger**

Essai de la valeur pratique des glaces sèches au gélatino-bromure d'argent au moyen du sensitomètre Vogel (1)

Par **MM. Y. Schwartz** et **W. Knauer.**

Parmi les divers instruments qui peuvent être employés pour ce genre de mesure, il est hors de doute que le choix se portera de préférence sur le sensitomètre du D[r] H. W. Vogel. Cet appareil se compose essentiellement de deux systèmes de vingt-quatre tubes, séparés les uns des autres et disposés en quatre séries verticales ; chaque batterie de tubes est fixée sur une des deux faces opposées d'une petite boite, de manière que les tubes du premier système correspondent exactement aux tubes du second. Les extrémités antérieures des tubes d'une des séries sont fermées par une plaque de métal dans laquelle se trouvent percés des trous d'égal diamètre ; ces trous sont forés de telle sorte qu'il y ait vingt-quatre de ces ouvertures devant le premier tube, vingt-trois devant le second, etc., jusqu'à un seul en face du vingt-quatrième. L'extrémité des autres tubes est aussi fermée par une plaque métallique qui porte une série de chiffres découpés, venant se placer devant chaque tube et indiquant le nombre d'ouvertures percées dans la plaque antérieure : ainsi le n° 7 correspond au tube contenant sept trous.

Si maintenant on place une plaque sensible derrière cet appareil (2) la lumière va traverser les tubes antérieurs par les trous et impressionner le gélatino-bromure à travers les parties ajourées des chiffres découpés. Au développement on aura une série de nombres en noir sur un cercle blanc. On comprend facilement que, la lumière diminuant progressivement du n° 24 au n° 1, les plaques les plus sensibles seront celles qui donneront le plus fortement les chiffres les moins élevés, car ceux-ci correspondent aux tubes qui reçoivent le moins de lumière, puisqu'elle entre par un nombre moindre d'ouvertures. On aura ainsi un moyen de vérifier la valeur de deux séries de glaces : si elles sont identiques, on devra trouver visible la même série de nombres : s'il y a une différence, la série donnant les numéros les plus faibles sera la plus sensible. Par exemple, en lisant sur l'une la suite des nombres de 24 à 3 et sur l'autre la série 24 à 2 on pourra conclure que les secondes plaques sont plus actives que les premières. Les conditions du développement doivent naturellement être les mêmes.

Comme les mesures à effectuer portaient sur un grand nombre de plaques, il était de toute nécessité, pour pouvoir comparer en écartant le plus possible les causes d'erreurs, de se servir d'une source lumineuse constante. Pour ce genre de recherches, on s'est bien trouvé de la flamme du magnésium. Il a fallu écarter un certain nombre de difficultés car, pour obtenir un résultat satisfaisant, il est nécessaire d'éclairer uniformément la surface du sensitomètre et d'effectuer la combustion sur une même section. Après divers tâtonnements ces conditions ont été réalisées en prenant comme étalon de lumière la flamme d'un centimètre carré de papier éclair au magnésium.

Ce papier se prépare avec un mélange de magnésium en poudre, d'un corps oxydant et d'un agglutinant facilement combustible. On forme une pâte que l'on étend sur le papier en couche contenant par centimètre carré 0,03 gr. du métal combustible et donnant une flamme durant 0,117 sec. Ce dernier nombre a été déterminé au moyen d'un pendule.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1897, 504.

(2) Pour maintenir les glaces dans l'instrument et leur assurer un bon contact avec la feuille de métal sur laquelle sont découpés les chiffres, la partie postérieure de l'appareil est fermée par une plaque munie de ressorts de pression.

Sur la valeur pratique des principales aldéhydes ou acétones comme succédanés des alcalis dans les développateurs alcalins [1]

Par MM. Lumière frères et Seyewetz.

Nous avons vu [2] que l'acétone pouvait être utilisée pratiquement avec de sérieux avantages dans certains révélateurs. Voici ce que donnent quelques aldéhydes et acétones quand on cherche à les utiliser pour le développement de l'image latente.

Développement à la formaldéhyde. — L'aldéhyde formique ne peut être utilisée pratiquement qu'avec les révélateurs qui peuvent être additionnés, sans accidents, d'alcalis caustiques ; avec les autres, elle donne un voile ; la solution absorbe rapidement l'oxygène de l'air et se détériore.

Avec le pyrogallol, la formaldéhyde voile facilement et fournit peu d'oppositions dans les demi-teintes. Il se produit, en outre, deux actions sous l'influence de la formaldéhyde et du sulfite de sodium. L'action réductrice augmente bien avec la quantité du premier de ces deux corps, mais en même temps on fait croître aussi l'intensité du voile et la tendance au décollement de la couche de gélatine ; le pouvoir révélateur, au contraire, diminue de plus en plus quand on ajoute des quantités de plus en plus grandes de sulfite de sodium.

Ce pouvoir révélateur de la formaldéhyde est assez énergique pour qu'il en suffise de petites quantités pour donner au pyrogallol une action développatrice assez intense. Avec 1/4 de centimètre cube de la solution commerciale à 40 %, les résultats sont très satisfaisants, mais les inconvénients énumérés plus haut viennent empêcher d'utiliser la réduction.

En formant un révélateur contenant peu d'aldéhyde formique et de sulfite, mais suffisamment pour que le développement ait lieu, on peut réduire de beaucoup les défauts inhérents à l'emploi de ces deux corps. Voici la formule qui donne les résultats les plus acceptables :

Eau.	100 cc.	Pyrogallol	1 gr.
Sulfite de sodium anhydre . .	5 gr.	Formaldéhyde à 40 %. . . .	0cc,5

Les solutions s'altèrent rapidement pendant le développement ; avec d'autres proportions (2 % de formaldéhyde et 3 % de sulfite) l'absorption de l'oxygène de l'air se fait aussi vite qu'avec le pyrogallol et les alcalis caustiques.

Quand on remplace la lithine du développateur au paramidophénol par de la formaldéhyde, les résultats sont peu intéressants par suite de la faible solubilité de la matière dans le mélange.

C'est avec l'hydroquinone que la formaldéhyde paraît le mieux se comporter. En cherchant méthodiquement l'influence du sulfite de sodium et l'action de quantités croissantes d'aldéhyde formique, on trouve que, dans une solution d'hydroquinone à 1,5 gr. pour 100 cc. renfermant 2 cc. de formaldéhyde, la réduction diminue légèrement quand la proportion de sulfite augmente, tandis que la tendance au voile noir ou jaune va en s'affaiblissant.

La teneur en formaldéhyde ne doit pas être supérieure à 2 % sous peine d'obtenir, avec une réduction plus forte, une disposition marquée au voile. Le révélateur suivant, établi en faisant varier simultanément les poids de sulfite et de formaldéhyde, agit aussi vigoureusement que celui qui est préparé avec les alcalis caustiques.

Eau	100 cc.	Hydroquinone.	1,5
Sulfite de sodium anhydre . .	15 gr.	Formaldéhyde à 40 %.	2 cc.

L'énergie réductrice est supérieure à celle obtenue avec l'acétone. Les oppositions entre les blancs et les noirs sont très marquées ; on obtient aussi une dureté analogue à celle qui se produit quand on se sert des alcalis caustiques. Ce mode opératoire paraît avantageux pour les reproductions de gravure au trait ; il n'a pas l'inconvénient d'altérer la gélatine comme les alcalis.

Développement à l'aldéhyde ordinaire. — L'aldéhyde se comporte d'une manière identique à la formaldéhyde. La quantité de matière nécessaire pour produire le même résultat qu'un poids donné de formaldéhyde correspond à peu près au rapport entre les poids moléculaires.

Le pyrogallol donne un révélateur inférieur à celui préparé avec l'acétone. L'hydroquinone réussit bien avec la formule suivante :

Eau.	100 cc.	Sulfite de sodium anhydre . . .	15 gr.
Aldéhyde à 50 %	3 »	Hydroquinone.	1,5

La *paraldéhyde*, que l'on considère comme formée de la condensation de trois molécules d'aldéhyde ne donne pas de combinaison bisulfitique ; on pouvait donc prévoir que cette substance, malgré ses analogies avec les aldéhydes, ne pourrait pas être substituée aux alcalis dans les révélateurs alcalins. En effet, dans aucun cas le développement ne s'est produit.

Développement aux aldéhydes et acétones aromatiques. — Il était intéressant d'essayer quelques aldéhydes et acétones de la série aromatique ; ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès par suite de la faible solubilité de ces matières dans l'eau et dans l'eau alcoolisée.

(1) *Bulletin Soc. F. Phot.*, 1897, 578. — (2) *Mon. Scient.*, 1898, 86.

Sur les substitutions alkylées dans les groupes de la fonction développatrice [1]

Par **MM. Lumière frères et Seyewetz.**

Nous avons déjà eu l'occasion d'étudier les relations existant entre la constitution des développateurs de la série aromatique et leur propriété de révéler l'image latente. Quelle est l'influence des substitutions alkylées sur la fonction développatrice dans les corps qui contiennent uniquement des groupes phénoliques ?

La fonction développatrice subsiste tant qu'il reste dans la molécule au moins deux oxhydriles intacts en position ortho ou para.

L'étude de cette question, jusqu'alors imparfaitement élucidée, vient d'être reprise en partant des deux corps initiaux : la paraphénylène diamine et le paramidophénol. Nous allons examiner ce que deviennent les propriétés révélatrices de ces corps après substitution de groupes méthylés. Voici les composés expérimentés :

1. Monométhylparaphénylène diamine . . . . $C^6H^4\langle^{AzH.CH^3 \ (1)}_{AzH^2 \ (4)}$

2. Diméthylparaphénylène diamine asymétrique . . . . . . $C^6H^4\langle^{Az(CH^3)^2 \ (1)}_{AzH^2 \ (4)}$

3. Tétraméthylparaphénylène diamine . . . . $C^6H^4\langle^{Az(CH^3)^2 \ (1)}_{Az(CH^3)^2 \ (4)}$

4. Monométhylparamidophénol . . . . $C^6H^4\langle^{OH \ (1)}_{AzH - CH^3 \ (4)}$

5. Diméthylparamidophénol . . . . $C^6H^4\langle^{OH \ (1)}_{Az(CH^3)^2 \ (4)}$

6. Paranisidine . . . . $C^6H^4\langle^{O - CH^3 \ (1)}_{AzH^2 \ (4)}$

Les n°s 1, 2, 3, 4 et 5 peuvent développer (les trois premiers agissent même sans addition d'alcalis, en présence du sulfite de sodium seul); le 6 ne donne aucun résultat.

Ce qui se passe ici pour les substitutions de groupes CH^3 doit s'observer encore, sans doute, pour C^2H^5, C^3H^7, etc. Comme on a vu, en outre, que les isomères orthosubstitués jouissent des mêmes propriétés développatrices que les composés en position para, on peut admettre, par extension, que les orthodiamines ou les orthoamidophénols substitués donneront des résultats analogues à ceux que l'on observe avec les composés para.

Il est donc possible de faire les déductions suivantes :

1° Les substitutions alkylées effectuées dans les groupes de la fonction développatrice des diamines ne détruisent pas cette fonction, quelque soit le nombre des substitutions.

2° Dans les amidophénols, la perte du pouvoir développateur se produit toutes les fois que la substitution a lieu dans le groupement phénolique, en supposant qu'il ne reste pas dans la molécule un autre groupement oxhydrile, en position ortho ou para par rapport à l'amidogène.

Ces conclusions sont rationnelles si l'on remarque que les substitutions alkylées effectuées dans un groupe amidogène diminuent mais ne détruisent nullement les propriétés basiques du groupe. La transformation en quinone par oxydation n'est pas non plus empêchée. Avec l'éthérification d'un oxhydrile, il y a disparition des propriétés phénoliques, et la fonction développatrice ne subsiste plus, ce qui n'a rien de surprenant.

Le diphénal comme révélateur [1]

Par **M. Precht.**

Le docteur Precht d'Heidelberg propose sous le nom de diphénal un nouveau révélateur à base de diamido oxydiphényl obtenu par réduction de l'acétate d'oxyazobenzol. D'après l'auteur, la molécule de ce corps contient un groupe amidogène et un groupe oxhydrile en position para dans un même noyau benzénique ; le deuxième groupe amidogène appartient à l'autre noyau.

Le développement est rapide et le voile ne se produit pas. En général on se sert d'une solution à 1/15 ; pour des poses courtes on peut aller jusqu'à une concentration plus grande, soit 1/8. Ce révélateur peut s'employer sans alcalis, il a l'inconvénient de nécessiter un lavage soigné du cliché avant le fixage car, faute de cette précaution, il se produit entre le diphénal et l'hyposulfite de sodium des réactions néfastes pour le négatif.

---

(1) *Bull. Soc. F. Phot.*, 98.

L'Ortol (2)

La fabrique Hauff à Feuerbach propose un dérivé de l'ortho-amidophénol sous le nom d'ortol comme développateur. On prépare les deux solutions :

A

Eau	1000 gr.
Métabisulfite de potassium	7,5
Ortol	15

B

Eau	1000 gr.
Sulfite de sodium cristallisé	180 »
Soude	180 »
Bromure de potassium	1 à 2

Pour les travaux d'atelier on prend volumes égaux de A et de B. Pour le paysage on étend le révélateur et l'on mêle alors volumes égaux de A, de B et d'eau pure. Ce corps, moins actif que le métol, donne, avec addition de bromure de potassium, de beaux tons noirs.

Renforcement et affaiblissement produits autour des impressions photographiques par le développement (3)

Par **M. R. Colson**

Développons une plaque au gélatino-bromure sur laquelle se trouvent deux impressions lumineuses voisines, d'intensités notablement différentes, et considérons un élément de la surface dans la portion de la plaque où l'impression a été la plus forte. La portion du révélateur en contact avec cette surface s'appauvrit rapidement en substances actives par suite du développement, et il se produit un appel de ces substances par diffusion dans le liquide et à travers la gélatine. Cette arrivée de matières se fait dans toutes les directions autour de l'élément de surface considéré. Si maintenant nous examinons ce qui se passe dans une petite surface choisie à la séparation des deux zones impressionnées différemment par la lumière, les choses ne se passent plus de même ; il arrivera fatalement une plus forte proportion de substances actives de la région sur laquelle la lumière aura faiblement agi, car là le révélateur est plus riche, puisque le développement y est faible et lent. Il résultera de ceci que le bord intérieur de la surface fortement impressionnée recevra une proportion plus élevée de matières aptes au développement que le centre de cette même surface ; le phénomène inverse se produit dans la portion faiblement impressionnée. Par suite, on voit sur le négatif, tout le long de la limite commune, que la teinte foncée est bordée intérieurement d'un liseré plus foncé et la teinte claire d'un trait encore plus clair.

Le repos du révélateur ne peut que favoriser la production du phénomène. Ce silhouettage, qui tend à durcir les contours, donne de la vigueur et de la netteté aux images, mais son influence est mauvaise sur les lointains car il gâte la perspective. Avec des révélateurs rapides, le même accident peut se produire, car la réduction du bromure se faisant avec une très grande rapidité, le dépôt d'argent vient boucher les pores et s'opposer au passage des substances actives à l'intérieur de la gélatine ; le passage se fait alors latéralement et le silhouettage se produit.

Ceci nous amène à faire remarquer qu'il faut tenir compte d'un facteur laissé de côté jusqu'ici : la diffusion. Les différentes substances ne se diffusant pas de la même manière, il serait bon d'étudier à ce point de vue celles qui entrent dans la composition des révélateurs. On diminuera le silhouettage en employant un bain d'un volume suffisant pour bien immerger la glace, en agitant le liquide et en se servant d'un révélateur qui ait le temps de pénétrer à l'intérieur de la plaque avant que la surface soit notablement réduite. Un procédé pour arriver à ce dernier résultat consiste à plonger la plaque dans l'eau pendant quelques instants avant de l'immerger dans le bain ; l'eau atténue le coup de fouet au début du développement et favorise la diffusion de l'extérieur vers l'intérieur.

Renforçateur à l'argent (4)

Les sels de mercure ont été presque exclusivement utilisés jusqu'ici pour le renforcement des négatifs. Voici pourtant une formule où les sels d'argent sont employés avec de bons résultats.

Eau distillée	1000 gr.
Sulfocyanure d'ammonium	500 »
Azotate d'argent	20 »
Sulfite de sodium	250 »
Hyposulfite de sodium	50 »
Bromure de potassium à 10 %	60 gouttes

Pour l'usage, on ajoute à 10 centimètres cubes de cette solution, 90 centimètres cubes d'eau et 3 grammes de rodinal. Je cite ce procédé par curiosité, car il me paraît bien compliqué et d'un emploi moins pratique que le procédé classique au chlorure de mercure et à l'ammoniaque.

(1) *Photographisches Centralblatt*, oct. 1897. — (2) *Photographisches Correspondent*, nov. 1897.
(3) *Bull. Soc. F. Phot.*, 1898, 74. — (4) *Photographie Française*, sept. 1897.

SUR LES CIRES D'ABEILLES DE TUNISIE

Par MM. **Bertainchand** et **Marcille** (1).

Exportation

La quantité de cire d'abeilles produite en Tunisie est des plus variables : elle suit, comme on le conçoit aisément, l'influence des saisons; les années où les pluies sont précoces, et par suite la floraison abondante, sont les plus propices pour la production du miel et de la cire.

Il est assez difficile de connaître exactement la totalité de la production tunisienne : l'éloignement des centres de production, l'imperfection des voies et moyens de communication, l'indifférence des indigènes sont actuellement autant d'obstacles à l'établissement de chiffres précis. Dans ces conditions, les seuls éléments statistiques qui soient en notre disposition nous sont fournis par les déclarations annuelles de l'Administration des Douanes, lesquelles ne concernent que l'exportation.

Le relevé annuel, qui nous a été obligeamment fourni par cette Administration, nous donne les chiffres suivants :

Désignation des marchandises	Pays d'exportation	Quantités	Prix de l'unité	Valeur
Cire brute : jaune, brune ou blanche	France	36,883 kilogr.	1 fr. 75	64,545 francs
	Algérie	979 »		1,713 »
	Autriche	3,394 »		5,940 »
	Belgique	980 »		1,715 »
	Italie	550 »		963 »
	Malte	9,980 »		17,465 »
	Grèce	426 »		745 »
	Allemagne	25,213 »		44,123 »
	Russie	2,715 »		4,751 »
		81,120 kilogr.		141,960 francs

D'autre part, des renseignements que nous avons pu nous procurer sur place chez les principaux exportateurs de cire nous fournissent les données suivantes :

En 1869, le prix moyen était de 4 fr. 50 le kilogramme
En 1887, » 2 » »
En 1894, » 3 15 »
En 1896, » 3 » »
En 1897, » 2 80 »

Dans une année de récolte moyenne, l'exportation de la cire donne lieu à un chiffre d'affaires de 300 000 francs. En 1897, un des grands négociants de Tunis a exporté, à lui seul, pour une valeur de 120 000 francs de cire représentant un poids de 42 000 kilogrammes. Le prix *moyen* de cette même année était de 2,80 fr. le kilogramme; ce prix a été sujet à des fluctuations qui se sont produites à la suite de l'emploi industriel de la paraffine et de cires végétales et qui ont donné les écarts suivants :

La plus grande partie de la cire produite dans la Régence est exportée en France, où elle est frappée d'un droit d'entrée de 8 francs par 100 kilogrammes ; l'Allemagne vient ensuite, et ce produit y acquitte un droit d'entrée de 6,25 fr. par 100 kilogrammes.

De tous les pays qui font usage de la cire d'abeilles, c'est la Russie qui tient le premier rang, quant à l'importance de cette consommation, et les cours se basent entièrement sur les demandes de ce pays.

Les cires les plus appréciées sont celles de Smyrne et de Tunisie ; viennent ensuite celles d'Algérie et du Maroc : cette dernière se vend 25 francs de moins par 100 kilogrammes, par suite des fraudes auxquelles elle est souvent soumise. Enfin, les cires de Tripoli et de Zanzibar sont assez peu connues sur les marchés européens.

Usages

La cire d'abeilles servait presqu'exclusivement jadis à la confection des bougies ; mais, depuis la découverte de la stéarine et de la paraffine, qui sert à la fabrication des bougies dites transparentes, son usage a beaucoup diminué ; elle sert surtout aujourd'hui à la confection des cierges et des bougies du culte ; on l'emploie également, en moins grande quantité, pour les modelages ; la pharmacie l'utilise pour la préparation de certaines pommades ou cérats ; elle entre aussi dans la confection des encaustiques.

Bien que ses usages soient assez limités, il se produit de nos jours peu de cette substance, aussi est-elle très demandée et sa production serait plus importante qu'elle trouverait encore de faciles débouchés.

Le climat de la Tunisie, sa flore abondante, la facilité d'exploitation de ce produit en rendent la production économique ; il serait à désirer que cette industrie fût développée d'une manière plus complète, la qualité supérieure de la cire tunisienne en assurant la vente avant tout autre produit similaire.

(1) Extrait du *Bulletin de la Direction de l'Agriculture et du Commerce de la Régence.*

Analyse des cires

Les auteurs qui, jusqu'à ce jour, se sont occupés de la question, tant en France qu'en Angleterre, ont déterminé la composition de ce produit, et leurs conclusions seraient que les cires d'abeilles exotiques ont la même composition que les cires d'Europe.

Dans les recherches que nous avons entreprises au Laboratoire, nous n'avons pas constaté ce fait, et, au contraire, certains chiffres sont tout à fait discordants de ceux qui ont été obtenus par ces auteurs sur des cires européennes.

Il y avait donc un réel intérêt à signaler ce fait au commerce. Nous devons rappeler que pareille erreur est venue jeter sur les huiles d'olive pures de Tunisie un discrédit énorme et qu'il a fallu de nombreuses années pour démontrer que, malgré des caractères chimiques un peu différents de ceux des autres huiles d'olive, celles de la Régence étaient pures et possédaient toutes les qualités des produits similaires d'autres origines (*Rapport de MM. Müntz, Durand et Milliau*).

A la date du 16 octobre 1897, sur notre proposition et à la demande du directeur de l'Agriculture, M. le Ministre-résident général adressait une lettre circulaire aux contrôleurs civils de la Régence et leur donnait mission de prélever officiellement des échantillons de cire dans toute la région soumise à leur contrôle et de les adresser aussitôt au Laboratoire de la direction de l'Agriculture et du Commerce.

A la suite de cette demande, nous avons reçu trente-trois types de cires, et sur ce nombre vingt nous sont parvenus en rayons.

Ces rayons ont été traités à l'eau bouillante, et le magma a été exprimé ; la cire recueillie a été filtrée et coulée dans des formes.

Nous avons généralement adopté, comme méthode d'analyse, celle qui est décrite dans le deuxième supplément du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* de Wurtz et Friedel.

1° *Densité*. — Nous avons suivi le procédé de Chattaway et Allen.

Un fragment de cire a été fondu à une douce chaleur dans une capsule de porcelaine, puis refroidi lentement ; on a détaché le pain ainsi formé, et au moyen d'une lame chauffée on a, dans la masse, découpé un petit cube d'environ 1 centimètre de côté ; ce fragment a été lissé avec une brosse humide afin qu'il ne se trouve aucune bulle d'air à sa surface, puis il a été plongé dans une solution alcoolique d'une densité voisine de 0,970.

On a ajouté à ce mélange de l'eau ou de l'alcool, selon les besoins, de façon à ce que ce fragment de cire se tienne en suspension dans ce liquide, dont la densité a été prise ensuite au moyen de la balance aérothermique de Mohr. Tous les chiffres ont été ramenés par correction à la température de 15°.

Nous avons obtenu les densités suivantes :

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Extraction	Densité
Bizerte	rouge	L (1)	0,9695
»	jaune	L	0,971
Tunis (Jardin d'Essai)	rouge foncé	L	0,970
Tebourba	rouge foncé	L	0,969
»	jaune foncé	L	0,970
Béja	rouge	L	0,9695
Souk-el-Khemis	jaune foncé	L	0,970
»	jaune clair	L	0,9705
Souk-el-Arba	rouge foncé	L	0,968
»	rouge jaunâtre	»	0,970
Ghardimahou	jaune clair	L	0,9705
Le Kef	rouge	»	0,969
»	jaune foncé	»	0,970
Soliman	rouge	»	0,969
Nabeul	rouge jaunâtre	L	0,9685
»	jaune clair	L	0,970
Zaghouan	jaune foncé	L	0,970
»	jaune clair	L	0,9705
Tebourzouk	rouge foncé	»	0,9695
Sousse	jaune rougeâtre	»	0,9695
Kairouan	rouge	»	0,9685
»	jaune rougeâtre	L	0,969
Monastir	rouge	»	0,969
»	jaune	»	0,9695
Mahdia	rouge	»	0,969
»	jaune très clair	»	0,972
Sfax	jaune	»	0,9695
»	jaune clair	»	0,9705
Gabès	rouge jaunâtre	»	0,969
Gafsa	rouge	L	0,965
»	jaune	L	0,970
Thala	jaune rougeâtre	L	0,9695
»	jaune	L	0,970

(1) La lettre L indique la cire dont l'extraction a été faite au Laboratoire.

Les densités varient suivant les auteurs, qui donnent les chiffres suivants :

Hager	0,965 — 0,975
Wagner	0,965 — 0,969
Allen	0,963
Dietrich	0,962
Glode Guyer	0,962 — 0,966

Dans le *Moniteur Scientifique* du Dr Quesneville (septembre 1897), M. Glode Guyer, dont nous avons consulté l'intéressant et consciencieux travail, s'exprime ainsi au sujet de la densité :

« On remarquera que ces chiffres ne diffèrent les uns des autres que de quelques millièmes. Il est « vrai que l'on a cité des cires d'abeilles dont la densité tombait à 0,918 ou s'élevait à 0,975, mais ces « chiffres sont d'origine douteuse et j'aime mieux n'en pas tenir compte. Il me semble donc que « l'on pourrait, sans risque de se tromper, adopter comme limites de densité les nombres 0,962 et « 0,966. »

La densité des cires tunisiennes ne concorderait pas avec cette moyenne, et les chiffres trouvés par nos analyses nous permettent de proposer 0,965 à 0,9705 qui sont les chiffres extrêmes que nous avons obtenus.

2° *Point de fusion* (d'après Redwood). — Cette détermination consiste à observer le point de fusion sur un fragment de cire projetée sur un bain de mercure muni d'un thermomètre sensible à grandes divisions, dont on élève lentement la température.

Pour cette opération, qui paraît très simple en elle-même, il y a certaines précautions importantes à observer : il faut que le fragment de cire mise en expérience n'ait pas plus de 1/5 de millimètre d'épaisseur, sur environ 1 à 2 millimètres de long ; on l'obtient en raclant légèrement un fragment de cire au moyen d'une lame très tranchante ; il faut de plus que le bain de mercure soit à l'abri de l'air, de façon à ne subir aucune fluctuation extérieure. Enfin, on considère l'expérience comme terminée quand, en regardant sous une certaine incidence le fragment mis en observation, on commence à voir perler sur ses bords de petites gouttes huileuses ; on note alors la température, et il est nécessaire, avant de conclure, de contrôler ce point par une autre opération faite dans les mêmes conditions.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Point de fusion
Bizerte	rouge	62°
»	jaune	62°,5
Tunis (Jardin d'Essai)	rouge foncé	»
Tebourba	rouge foncé	62°,4
»	jaune foncé	63°,2
Béja	rouge	61°,8
Souk-el-Khemis	jaune foncé	62°
»	jaune clair	64°
Souk-el-Arba	rouge foncé	»
»	rouge jaunâtre	63°,8
Ghardimahou	jaune clair	63°,5
Le Kef	rouge	63°
»	jaune foncé	63°
Soliman	rouge	62°,4
Nabeul	rouge jaunâtre	63°,2
»	jaune clair	63°,8
Zaghouan	jaune foncé	61°
»	jaune clair	63°
Teboursouk	rouge foncé	61°
Sousse	jaune rougeâtre	62°,5
Kairouan	rouge	62°,5
»	jaune rougeâtre	62°
Monastir	rouge	62°,8
»	jaune	61°
Mahdia	rouge	61°,2
»	jaune très clair	62°,4
Sfax	jaune	62°,8
»	jaune clair	»
Gabès	rouge jaunâtre	»
Gafsa	rouge	62°,5
»	jaune	»
Thala	jaune rougeâtre	62°
»	jaune	62°

Le point de fusion des cires est assez variable et nous connaissons les chiffres suivants :

Cires jaunes,	d'après	Schalder	62° — 65°,5
»	»	Vogen	64° — 62°
Cires blanches,	»	Schalder	63° — 64°
»	»	Barfoed	69° — 70°

La moyenne du point de fusion des cires tunisiennes serait comprise entre 61° et 64°.

3° *Dosage de l'acidité libre.* — (acide cérotique). On prend 5 grammes du produit que l'on place dans un ballon de 250 centimètres cubes, on ajoute 100 centimètres cubes d'alcool neutre et quelques gouttes de phénolphtaléine, on relie le ballon à un réfrigérant ascendant et on fait bouillir environ cinq minutes, jusqu'à fusion complète de la cire. Le titrage se fait à chaud au moyen d'une liqueur de soude au 1/5 normale, et nous avons noté définitivement le chiffre de la burette quand la teinte rouge s'est maintenue après vingt secondes d'ébullition et d'agitation.

Le résultat est exprimé en milligrammes de potasse nécessaire à saturer 1 gramme de cire.

Nous obtenons les chiffres suivants :

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Acides libres
Bizerte	rouge	19,1
»	jaune	19,1
Tunis (Jardin d'Essai)	rouge foncé	17,7
Tebourba	rouge foncé	20,3
»	jaune foncé	19,1
Béja	rouge	19,35
Souk-el-Khemis	jaune foncé	19,9
»	jaune clair	18,6
Souk-el-Arba	rouge foncé	20,6
»	rouge jaunâtre	19,4
Ghardimaou	jaune clair	19,6
Le Kef	rouge	19 8
»	jaune foncé	19,2
Soliman	rouge	18,15
Nabeul	rouge jaunâtre	18,6
»	jaune clair	17,9
Zaghouan	jaune foncé	19,1
»	jaune clair	18,1
Teboursouk	jaune foncé	20,3
Sousse	jaune rougeâtre	18,6
Kairouan	rouge	18,6
»	jaune rougeâtre	18,4
Monastir	rouge	18,6
»	jaune	18,15
Mahdia	rouge	19,35
»	jaune très clair	17,9
Sfax	jaune	18,45
»	jaune clair	18
Gabès	rouge jaunâtre	18,4
Gafsa	rouge	17,4
»	jaune	20,10
Thala	jaune rougeâtre	20,5
»	jaune	20,5

L'acidité libre des cires d'abeilles serait, d'après :

Lewkowitsch	16,5 à 20
Ferdinand Jean	20
Hager (cire jaune)	16,8 à 20
Glode Guyer	20

Nos cires tunisiennes donnent un chiffre normal d'acidité libre; il serait compris entre 17,4 et 20,5.

4° *Dosage des acides combinés (Myricine); indice d'éthérification.* — Dans le liquide précédent on ajoute 10 centimètres cubes de potasse normale alcoolique, on rétablit le réfrigérant ascendant et on chauffe à l'ébullition pendant quatre heures ; ce laps de temps écoulé, on traite par 10 centimètres d'acide chlorhydrique 1/2 normal en solution alcoolique et on procède au virage avec de la soude au 1/5 normale. Le résultat est exprimé en milligrammes de potasse nécessaire à l'éthérification de 1 gramme de cire.

On peut aussi faire l'inverse, c'est-à-dire titrer avec l'acide jusqu'au moment de la décoloration, mais ce point est plus difficile à saisir et nous avons préféré nous arrêter au premier procédé. Pour ces dosages, l'alcool qu'il faut employer doit avoir 95°, sous peine d'obtenir des résultats erronés ; ainsi, avec de l'alcool à 89°, au lieu de trouver le chiffre 74, comme coefficient d'éthérification, on n'obtient que 44, même après quatre heures d'ébullition ; cela tient à ce que la solution de potasse alcoolique se trouve trop étendue d'eau et ne peut produire la saponification complète.

Il est également prudent de prendre 100 centimètres cubes d'alcool, car, en opérant les deux dosages sur la même prise d'échantillon, l'eau ajoutée par le titrage précédent vient nuire également à la saponification intégrale de la cire.

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Acides combinés
Bizerte	rouge	75,35
»	jaune	76
Tunis (Jardin d'Essai)	rouge foncé	78,05
Tebourba	rouge foncé	69,7
»	jaune foncé	74,5
Béja	rouge	76,4
Souk-el-Khemis	jaune foncé	75
»	jaune clair	74,5
Souk-el-Arba	rouge foncé	73,5
»	rouge jaunâtre	74,75
Ghardimaou	jaune clair	75,8
Le Kef	rouge	73,2
»	jaune foncé	73,1
Soliman	rouge	74,9
Nabeul	rouge jaunâtre	74,3
»	jaune clair	76,4
Zaghouan	jaune foncé	77,15
»	jaune clair	76,25
Teboursouk	rouge foncé	74,3
Sousse	jaune rougeâtre	77,1
Kairouan	rouge	74,5
»	jaune rougeâtre	75
Monastir	rouge	76,6
»	jaune	76,20
Mahdia	rouge	74,05
»	jaune très clair	80,5
Sfax	jaune	72,85
»	jaune clair	75
Gabès	rouge jaunâtre	74,3
Gafsa	rouge	72,6
»	jaune	72,25
Thala	jaune rougeâtre	74,05
»	jaune	76

Cet indice peut varier dans les limites suivantes :

Ferdinand Jean	75
Lewkowitsch	71,8 — 75
Hager	71,8 — 75

Les chiffres que nous obtenons pour les cires de Tunisie varient entre 69,7 et 81,2.

L'indice de saponification est la somme de l'indice d'acidité libre et de l'indice d'éthérification ; on peut encore le déterminer par la différence qui existe entre l'indice de saponification complète, obtenu en traitant 5 grammes de matière par la potasse alcoolique, et l'indice d'acidité libre ; il exprime le nombre de milligrammes de potasse nécessaires à saponifier les éthers neutres et les acides libres d'un gramme de cire.

Les auteurs donnent les chiffres suivants :

Becker	97 — 107
Hübl	95
Lewkowitsch	87,8 — 96,7
Hager	87,8 — 95

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Acides totaux
Bizerte	rouge	94,45
»	jaune	95
Tunis (Jardin d'Essai)	rouge foncé	95,05
Tebourba	rouge foncé	90
»	jaune foncé	93,6
Béja	rouge	95,75
Souk-el-Khemis	jaune foncé	94.9
»	jaune clair	93,1
Souk-el-Arba	rouge foncé	94,1
»	rouge jaunâtre	94,5
Ghardimaou	jaune clair	95,4
Le Kef	rouge	92,9
»	jaune foncé	92,3
Soliman	rouge	93,05

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Acides combinés
Nabeul	rouge jaunâtre	92,9
»	jaune clair	94,3
Zaghouan	jaune foncé	96,25
»	jaune clair	94,3
Teboursouk	rouge foncé	94,6
Sousse	jaune rougeâtre	95,7
Kairouan	rouge	93,1
»	jaune rougeâtre	93,4
Monastir	rouge	95,2
»	jaune	94,35
Mahdia	rouge	93,4
»	jaune très clair	98,4
Sfax	jaune	91,3
»	jaune clair	93
Gabès	rouge jaunâtre	92,7
Gafsa	rouge	90
»	jaune	92,35
Thala	jaune rougeâtre	94,55
»	jaune	96,10

Les chiffres d'acidité trouvés sont en général un peu plus faibles que ceux donnés par les cires des pays tempérés, ce qui fait que le rapport, qui est surtout envisagé dans l'analyse, se trouve notablement augmenté, et pourrait faire suspecter la pureté de ces cires. Pour la moitié des échantillons, ceux de couleur claire, nous nous trouvons dans un cas exceptionnel, qu'on ne doit pas rencontrer souvent dans la pratique, car ces cires sont vierges, c'est-à-dire que leurs alvéoles n'ont jamais contenu ni miel ni couvain. D'après nos analyses, on pourrait dire que le rapport est fonction de la couleur, d'autant plus élevé que la couleur est plus claire.

Le rapport entre l'indice d'éthérification et l'indice d'acidité libre peut être compris entre les limites suivantes :

Lewkowitsch	2,75
Glode Guyer	3,80

Nos chiffres varient entre 3,43 et 4,50.

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Rapport
Bizerte	rouge	3,94
»	jaune	3,97
Tunis (Jardin d'Essai)	rouge foncé	4,41
Tebourba	rouge foncé	3,43
»	jaune foncé	3,90
Béja	rouge	3,94
Souk-el-Khemis	jaune foncé	3,76
»	jaune clair	4,01
Souk-el-Arba	rouge foncé	8,57
»	rouge jaunâtre	3,85
Ghardimaou	jaune clair	3,92
Le Kef	rouge	3,96
»	jaune foncé	4,1
Soliman	rouge	4,12
Nabeul	rouge jaunâtre	4
»	jaune clair	4,31
Zaghouan	jaune foncé	4,04
»	jaune clair	4,21
Teboursouk	rouge foncé	3,66
Sousse	jaune rougeâtre	4,14
Kairouan	rouge	4,01
»	jaune rougeâtre	4,07
Monastir	rouge	4,12
»	jaune	4,20
Mahdia	rouge	3,83
»	jaune très clair	4,50
Sfax	jaune	3,94
»	jaune clair	4,16
Gabès	rouge jaunâtre	4,04
Gafsa	rouge	4,17
»	jaune	3,60
Thala	jaune rougeâtre	3,61
»	jaune	3,78

Dosage des acides non saturés de la serie oléique et des carbures non saturés. — Pour ce dosage nous avons adopté la méthode de Hübl qui consiste à employer la liqueur titrée d'iode :

On prend 1,5 gr. de cire que l'on traite par 50 centimètres cubes de chloroforme bi-rectifié ; on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique d'iode à 50 grammes par litre et 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique de bichlorure de mercure à 60 grammes par litre, et on laisse établir le contact des solutions pendant six heures; on opère la décoloration au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude, dont le titre a été préalablement déterminé au moyen d'une solution de bichromate de potasse chimiquement pur et d'iodure de potassium en solution chlorhydrique.

Chaque titrage a été fait en présence d'un flacon témoin, et on s'est servi, comme indicateur, pour la fin de l'opération, d'une solution d'empois d'amidon.

M. Buisine donne les indices suivants :

Cire de Bretagne	10,20
» du Gâtinais	11,10
» du Nord	9,42 — 9,25
» de la Somme	9,14 — 9,97

M. Glode Guyer :

Cire de Barford (jaune foncé)	8,3 — 8,09 — 8,12
» de Schillingstone (jaune clair)	8 — 7,9 — 7,9
» de Burg St-Edmunds (rouge foncé) . .	8,5 — 8,3
» de Horsham (jaune clair)	8,6 — 8,4
» d'Aberden (brun foncé)	8,9

L'indice d'iode moyen serait, d'après cet auteur, de 8,5, et celui fourni par Lewkowitsch de 9,6, avec les écarts suivants :

Minimum.	8,3	Moyenne .	9,6
Maximum	11		

M. Glode Guyer croit pouvoir conclure d'après ses essais que l'indice d'iode doit être compris entre 8 et 9. L'addition de paraffine abaisse cet indice, et l'auteur donne les indications suivantes :

Cire jaune pure	8,15 (indice d'iode)
» 5 % paraffine	7,7 »
» 10 % »	7,3 »
» 20 % »	6,5 »

L'adjonction de suif ou de résine tend au contraire à élever ce chiffre.

Dans nos recherches, le nombre qui représente l'indice d'iode est celui qui donne la plus grande irrégularité ; il varie, en effet, de 6,7 à 17,12. Si l'on adopte la moyenne de 8 à 9, les conclusions à tirer, au sujet de la pureté des cires de Tunisie, seraient absolument fausses ; les unes seraient taxées de fraude par addition de paraffine, les autres par addition de suifs ou de résines.

Des résultats analogues à ceux obtenus par nous ont été obtenus par M. Milliau, directeur du Laboratoire officiel d'essais techniques, à Marseille, sur des échantillons de même provenance.

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Indice d'iode
Bizerte	rouge	10,07
»	jaune	7,17
Tunis (Jardin d'Essai).	rouge foncé	15,5
Tebourba	rouge foncé	17,12
»	jaune foncé	11,73
Béja	rouge	11,7
Souk-el-Khemis	jaune foncé	11,50
»	jaune clair	7,74
Souk-el-Arba	rouge foncé	14,92
»	rouge jaunâtre	7,90
Ghardimaou	jaune clair	7,5
Le Kef	rouge	11
»	jaune foncé	9,37
Soliman.	rouge	10,85
Nabeul	rouge jaunâtre	10,76
»	jaune clair	7,74
Zaghouan	jaune foncé	9,7
»	jaune clair	7,09
Teboursouk	rouge foncé	11,57
Sousse	jaune rougeâtre	10,2
Kairouan	rouge	10,11
»	jaune rougeâtre	8,88
Monastir	rouge	11,73
»	jaune	10,51
Mahdia	rouge	12

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Indice d'iode
Mahdia	jaune très clair	6,7
Sfax	jaune	10,67
»	jaune clair	7,17
Gabès	rouge jaunâtre	8,47
Gafsa	rouge	13,9
»	jaune	8,96
Thala	jaune rougeâtre	11,86
»	jaune	8,64

Nous avions cru que les chiffres élevés de 17,12 et 14,92 provenaient de ce que, dans certains échantillons, d'assez nombreuses larves avaient été pressées quand on avait pratiqué l'extraction de la cire. Mais un fragment de ces vieux rayons, qui contenaient dans leurs alvéoles jusqu'à huit ou neuf enveloppes cellulosiques, fut épuisé par le chloroforme ; la cire obtenue donna un indice d'iode de 19,5. Un autre fragment de rayon blanc, traité dans les mêmes conditions, avait donné un indice de 6,7.

Cette différence tient vraisemblablement à ce que les abeilles n'ont pas toujours à leur disposition des produits de constitution identique pour la confection de leur cire, et que, dans les rayons qui reçoivent le couvain, des phénomènes chimiques doivent se produire.

L'aspect extérieur des rayons vierges a même une grande variété de couleurs et de consistance. Tandis que, les uns ne contiennent que peu de produits cellulosiques, 2-3 °/₀, d'autres en contiennent jusqu'à 20 °/₀. L'indice d'iode de ce premier échantillon était de 6,7 ; celui du second était de 14,8.

Cette partie cellulosique est formée par un feutrage de débris végétaux : grains de pollens, poils, fragments de diverses matières dans lesquelles se trouvent des particules de sable. Dans un rayon très vieux, on a trouvé jusqu'à 50 °/₀ de produits autres que la cire, contenant 11,7 °/₀ de cendres ayant la composition suivante :

SiO^2	38,7	CaO	16,6
P^2O^5	13	MgO	4,6
SO^3	9,5	K^2O	6,6

Sauf quelques exceptions chez les Européens, l'industrie d'extraction de la cire est très primitive chez les indigènes, qui opèrent de la façon suivante :

La brèche est mise avec de l'eau dans une grande chaudière en fonte portée sur un massif de maçonnerie, puis on chauffe en brassant plusieurs fois. Quand la matière est restée un certain temps à l'ébullition, on la met dans des escourtins semblables à ceux qui sont employés dans les huileries et on les place sous une presse à vis. L'eau et la cire sont recueillies dans un récipient dans lequel la séparation se fait, puis on la cueille et on la coule dans des pots en grès de contenance de 2 à 3 litres, dans lesquels on la laisse refroidir.

La partie cellulosique extraite des escourtins, après pression, contient encore 10 °/₀ de cire.

Point critique de dissolution. — Nous avons adopté la méthode de L. Crismer qui consiste à faire fondre une petite quantité de cire dans de l'alcool à densité connue et à observer le moment où, par refroidissement, le liquide se trouble. C'est ce qu'on appelle le point critique de dissolution. Ce point varie si la cire est mélangée à du suif ou à de la paraffine.

Pour cette opération, nous avons opéré avec de l'alcool à 99°8. Un fragment de cire a été introduit dans un petit tube qu'on a rempli d'alcool et scellé ensuite à la lampe. Ce tube a été lié à la cuvette d'un thermomètre sensible, puis plongé dans un bain-marie jusqu'à dissolution complète de la cire.

On laisse ensuite refroidir lentement, jusqu'au moment où le liquide du tube commence à se troubler.

Avec de l'alcool à 99°8, les cires de Tunisie ont un point critique de dissolution compris entre 87° et 89°5. Le suif a donné 58°5.

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Température critique de dissolution
Bizerte	rouge	88°
»	jaune	88°
Tunis (Jardin d'Essai)	rouge foncé	»
Tebourba	rouge foncé	89°
»	jaune foncé	90°
Béja	rouge	88°,5
Souk-el-Khemis	jaune foncé	88°,5
»	jaune clair	87°,5
Souk-el-Arba	rouge foncé	87°
»	rouge jaunâtre	87°
Ghardimaou	jaune clair	87°
Le Kef	rouge	88°,5
»	jaune foncé	88°
Soliman	rouge	89°,5
Nabeul	rouge jaunâtre	88°,5
»	jaune clair	88°

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Température critique de dissolution
Zaghouan	jaune foncé	88°
»	jaune clair	88°
Teboursouk	rouge foncé	88°
Sousse	jaune rougeâtre	88°,5
Kairouan	rouge	87°,5
»	jaune rougeâtre	88°,5
Monastir	rouge	87°,5
»	jaune	87°
Mahdia	rouge	89°
»	jaune très clair	86°
Sfax	jaune	87°
»	jaune clair	88°,5
Gabès	rouge jaunâtre	89°,5
Gafsa.	rouge	»
»	jaune	»
Thala.	jaune rougeâtre	88°
»	jaune	87°

Lieu d'origine	Couleur de la cire	Extraction	Densité	Point de fusion	Acides libres	Acides totaux	Acides combinés	Rapport	Indice d'iode	Température critique de dissolution
Bizerte	rouge	L(1)	0,9695	62°	19,1	94,45	75,35	3,94	10,07	88°
»	jaune	L	0,971	62°,5	19,1	95,1	76	3,97	7,47	88°
Tunis (Jardin d'Essai).	rouge foncé	L	0,970	»	17,7	95,05	78,05	4,41	10,5	»
Tebourba	rouge foncé	L	0,969	62°,4	20,3	90	69,7	3,43	17,12	89°
»	jaune foncé	L	0,970	63°,2	19,1	93,6	74,5	3,90	11,73	90°
Béja	rouge	L	0,9695	61°,8	19,35	95,75	76,4	3,94	11,7	88°,5
Souk-el-Khemis . . .	jaune foncé	L	0,970	62°	19,9	94,9	75	3,76	11,50	88°,5
» . . .	jaune clair	L	0,9705	64°	18,6	93,1	74,5	4 01	7,74	87°,5
Souk-el-Arba	rouge foncé	L	0,968	»	20,6	94,1	73,5	3 57	14,92	87°
»	rouge jaunâtre	»	0,970	63°,8	19,4	94,15	74,75	3,85	7,90	87°
Ghardimaou	jaune clair	L	0,9705	63°,5	19,6	95,4	75,8	3,92	7,5	87°
Le Kef	rouge	»	0,969	63°	19,8	92,9	73,2	3,96	11	88°,5
»	jaune foncé	»	0,970	63°	19,2	92,3	73,1	4,1	9,37	88°
Soliman	rouge	»	0,969	62°,4	18,15	93,05	74,9	4,12	10,35	89°,5
Nabeul	rouge jaunâtre	L	0,9685	63°,2	18,6	92,9	74,3	4	10,76	88°,5
»	jaune clair	L	0,970	63°,8	17,9	94,3	76,4	4,31	7,75	88°
Zaghouan	jaune foncé	L	0,970	61°	19,1	96,25	77,15	4,04	9,7	88°
»	jaune clair	L	0,9705	63°	18,1	94,35	76,25	4,21	7,09	88°
Teboursouk	rouge foncé	»	0,9695	61°	20,3	94,6	74,3	3,66	11,57	88°
Sousse	jaune rougeâtre	»	0,9695	62°,5	18,6	95,7	77,1	4,14	10,2	88°,5
Kairouan	rouge	»	0,9685	62°,5	18,6	93,1	74,5	4,01	10,11	87°,5
»	jaune rougeâtre	L	0,969	62°	18,4	93,4	75	4,07	8,88	88°,5
Monastir	rouge	»	0,969	62°,8	18,6	95,2	76,6	4,12	11,73	87°,5
»	jaune	»	0,9695	61°	18,15	94,35	76,20	4,20	10,51	87°
Mahdia	rouge	»	0,969	61°,2	19,35	93,4	74,05	3,83	12	89°
»	jaune très clair	»	0,972	62°,4	17,9	98 4	80,5	4,50	6,7	86°
Sfax	jaune	»	0,9695	62°,8	18,45	91,3	72,85	3,94	10,67	87°
»	jaune clair	»	0,9705	»	18	93	75	4,16	7,17	88°,5
Gabès	rouge jaunâtre	»	0,969	»	18,4	92,7	74,3	4,04	8,47	89°,5
Gafsa	rouge	L	0,965	62°,5	17,4	90	72,6	4,17	13,9	»
»	jaune	L	0,970	»	20,10	92,35	72,25	3,60	8,96	»
Thala	jaune rougeâtre	L	0,9695	62°	20.5	94,55	74,05	3,61	11,86	88°
»	jaune	L	0,970	62°	20,1	96,10	76	3,78	8.64	87°

Résumé

Les cires de Tunisie ont une composition qui diffère notablement des cires européennes et, si l'on adoptait les moyennes fournies jusqu'ici par les auteurs qui se sont occupés de la question, nos cires pures de Tunisie seraient taxées de fraude. Nous avons vu que le rapport entre l'indice d'éthérification et l'indice d'acidité libre était plus élevé que pour les cires françaises et anglaises ; pour l'indice d'iode, la moyenne de 8 à 9 ne peut s'appliquer aux cires de la Régence.

Nous avons tenu à signaler ces résultats afin de mettre les chimistes en garde contre l'application de moyennes analytiques qui, nous n'en doutons pas, sont exactes pour les cires d'Europe, mais sont complètement erronées pour des cires d'origine tunisienne.

(1) La lettre L indique les cires dont l'extraction a été faite au Laboratoire.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'IMPRESSION ET LA TEINTURE

Par **M. Ch. Gassmann**

(*Suite et fin*) (1).

Dans cette même voie, et en partant du fait connu que les disazoïques dérivés du périamido-naphtol sont des bleus-noirs ou des noirs, la Badische Anilin und Soda Fabrik a breveté un procédé consistant à plaquer en bain de dérivé monazoïque de ces amido-naphtols, puis de développer par un passage ultérieur en bain diazoïque (2). Les colorants qui se forment ainsi sont suffisamment insolubles pour avoir une certaine résistance. Dans un brevet d'addition (3), la même maison revendique l'application des amines tétrazotées ; il y a formation d'un produit intermédiaire de formule générale :

X″ — Az = Az — X — [naphtalène] — Az = Az — X′
|
Az = Az — [naphtalène]
SO³

(ou X′ est un alphyle simple, tel que le phényl, etc., et X″ le résidu d'une diamine) qui est susceptible de se développer ultérieurement par passage en bain contenant un naphtol, un amino-naphtol ou une amine. Par la copulation avec une seconde molécule de diazoïque, la molécule primitive devient plus complexe et sa solubilité diminue sensiblement.

H²AzOH
C⁶H³(Cl)²Az² — [naphtalène]
SO³H

Le procédé indiqué dans le brevet français n° 248664 prescrit la marche suivante :

On dissout 25 — 200 grammes du colorant paradichlor-aniline-azo-acide-périamido-naphtol-sulfonique, obtenu par copulation en solution acide (formule ci-contre) : dans 10 litres d'eau, additionnée de 5 — 40 grammes de soude caustique ; on y foularde le coton qu'on sèche ensuite. Puis on le passe par un bain d'acétate de tétrazodiphényle, passage qu'on fait durer jusqu'au moment où le tissu, traité par un bain de carbonate sodique à 2 ½ % à 60° — 70° C., ne décharge plus en violet, et on termine en bain de naphtol à raison de 15 grammes par litre, conjointement avec 50 grammes d'huile pour rouge turc et 25 grammes de soude caustique à 40° Bé. Le produit intermédiaire, formé lors du passage en bain de tétrazodiphényle (benzidine diazotée), copule dans la dernière phase avec le β-naphtol, engendrant un noir.

Nous ne connaissons pas de détails émanant de la pratique sur ce procédé ; il est fort probable que le nombre de maniements auxquels il donne lieu l'a fort gêné dans son développement industriel. Il n'en est pas moins vrai qu'il a été la base du procédé de développement des couleurs directes à l'aide de diazoïques, qui paraît s'implanter avec tant de vigueur dans l'industrie.

Pour terminer la série des nouveaux « naphtols » (4), considérons encore le développateur ES des Farbenfabriken Bayer (5). Il se présente en poudre grise, facilement soluble dans l'eau, à réaction alcaline, et se copule facilement aux diazoïques sans addition d'alcali. Cette particularité fait supposer que nous sommes en présence d'amidonaphtol 2 : 3 ou de dioxynaphtaline 2 : 3 ou de leurs dérivés sulfonés (6), susceptibles de fournir des noirs avec les tétrazoïques des paradiamines. C'est ainsi que le tétrazodiphényle (benzidine diazotée) le développe sur fibre en noir, tandis que les colorants obtenus en substance sont violets, fait surprenant et ne s'expliquant que par les considérations suivantes. D'après les données du brevet Bayer, le développateur se copulerait sur fibre en fournissant dans le cas de la dioxynaphtaline 2 : 3 le colorant diazoïque :

C⁶H⁴ — Az = Az — [naphtalène (HO, HO, SO³H)]
|
C⁶H⁴ — Az = Az —

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, mai 1898, p. 327. — (2) Brevet français 245211 du 18 février 1895.
(3) Brevet français 248664 du 4 juillet 1895.
(4) Nos dernières recherches nous indiquent que l'amidonaphtol BD doit être identique avec l'amidonaphtol 2 : 7. L'amidonaphtol 3B ne paraît pas être un dérivé péri, car son dérivé diazoïque ne montre pas les réactions de cette série. Sa constitution nous est donc inconnue.
(5) V. Dr Gottlieb Stein, Ueber Eisschwarz *Faerberzeitung*, 1898, p. 52 et suiv.
(6) Brevet français 272226 16 novembre 1897 / 1er mars 1898, Bayer.

C'est ce qui expliquerait l'action finissante du savonnage, rendant bleuâtre un noir tirant vers le brun. Pour l'emploi, on foularde le coton dans la solution suivante :

1,5 kilogramme de développateur ES dissous dans
30 litres d'eau bouillante et
5 kilogrammes d'huile pour rouge à mettre avec de l'eau
à . . 100 litres.

On sèche, puis on imprime une couleur contenant de la benzidine diazotée à raison de :

54,8 kilogrammes	d'épaississant d'adragante à 35 : 1000	
8,2	»	d'acétate de soude
37	»	de solution diazoïque A
100 kilogrammes		

Solution diazoïque A : Dissoudre en bouillant . { 9,7 kilogrammes de benzidine avec / 36,8 litres d'eau / 26,2 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 22°Bé }
Refroidir avec . . . . 62 » de glace.

et diazoter à environ 8°C. avec 65,4 kilogrammes de solution de nitrite de sodium à raison de 145 : 1000. Sécher, laver et savonner. Les proportions indiquées sont à observer rigoureusement, attendu qu'un excès de développateur ES donne un noir brunâtre. Le noir résiste assez bien au savon. Le fait peut se présenter que le blanc se teinte en rougeâtre pendant le savonnage ; dans ce cas, il suffit de savonner plus énergiquement, d'après Stein (1), ou de chlorer légèrement. Si l'on veut obtenir des nuançages noirs-noirs ou noirs-verdâtres, il suffit d'ajouter à la couleur, soit 80 grammes d'acétate de chrome, ce qui s'explique par le caractère orthobihydroxylé ou amidohydroxylé du développateur ES, soit un peu de bichromate (donnant des composés dérivés de l'oxyde chromique par simple réduction ou par un court vaporisage), soit du chlorure cuivrique, etc. Comme pour toutes les couleurs naphtol finies, on peut ensuite teindre le fond en couleurs directes. Les fonds foulardés en développateur ES se réservent aisément au sulfite. Stein préconise également l'application du noir ES sur coton teint en benzopurpurine ou en couleurs directes rouges, ou même en rouge de paranitraniline terminé, pour obtenir les effets noirs sur rouge.

Si le nombre de corps copulants sur la fibre n'a pas augmenté sensiblement, celui des diazoïques capables de se fixer sur un fond naphtolé a témoigné de plus d'efforts faits dans cette direction.

M. Horace Kœchlin, dans ses travaux classiques sur la production de couleurs azoïques sur la fibre, n'avait obtenu avec la paranitraniline qu'un orangé. Le rouge dérivé de ce corps, qui, avec le grenat d'α-naphtylamine, marque le terme le plus solide de la série des couleurs naphtol, n'a été reconnu comme tel que par les Farbwerke Meister (1), et des travaux multiples sont venus se greffer sur cette découverte en vue de la production de la paranitraniline pure. Disons ici que c'est uniquement une question de nitration qui doit être menée rapidement et à basse température.

Étant donné l'importance croissante du rouge de paranitraniline, baptisé aussi *rouge français*, en raison de la concurrence qu'il est capable de faire au rouge turc et aux rouges directs, grâce à son bas prix et à la rapidité de sa manipulation, on a cherché tous les moyens possibles pour l'obtenir à son maximum de résistance. Un des inconvénients de ce rouge est son manque relatif de solidité à la lumière. C'est pour obvier à ce défaut que M. Horace Kœchlin (2) a proposé de passer les teintures en rouge de paranitraniline dans une solution bouillante d'acide nitrique à 5 centimètres cubes par litre pendant quelques minutes, ou mieux encore, en ajoutant à cette solution 5 grammes de bichromate de potasse par litre.

L'addition d'un sel de cuivre à ces solutions ne ternit pas le rouge dans ce cas ; il le solidifie au contraire. Si l'on veut abaisser la température du bain, on n'a qu'à augmenter la teneur en acide azotique, pour arriver, par exemple, à 100-200 centimètres cubes d'acide par litre pour une température d'opération de 15°, soit encore de répéter les passages.

Dans ce cas, les meilleurs résultats sont obtenus avec un rouge préparé en β-naphtol seul ou additionné de savon.

En vue de bleuter le rouge obtenu d'après ce procédé, qui, malgré sa vivacité, est toujours jauni par ce traitement, on le passe, avant ou après le traitement à l'acide, en soude caustique concentrée, à laquelle on ajoute, en vue d'obvier au mercerisage, le quart de son poids de glycérine. Il faut certes s'attendre à de beaux résultats par l'application de ce procédé ; car le rouge de paranitraniline en nature est également rehaussé dans sa solidité par un traitement oxydant de la nature du procédé Kœchlin. C'est sans doute sur les impuretés que se porte l'action des réactifs, et nous croyons qu'avant tout l'azoïque de l'α-naphtol (provenant de la présence de cet isomère du β-naphtol dans celui-ci), infiniment moins solide que le dérivé β, est détruit par ce traitement.

(1) Voir l'échantillon n° 3 de la carte. — (2) Brevets français, n° 267929.

Afin d'arriver au même but, la Clayton Cy et M. Green ont cherché à augmenter l'affinité du naphtol pour la fibre. Ils y sont arrivés par le mercerisage [1] (voir *Moniteur Scientifique*, 1897, brevets), et effectivement le rouge de paranitraniline obtenu sur coton mercerisé a une meilleure résistance au frottement. Résumons ici brièvement l'intéressant travail de M. Green sur l'application du rouge de paranitraniline [2]. Il a déterminé que le β-naphtol était absorbé à raison de 2 % du poids du coton par la fibre à l'état naturel, sans aucune fixation chimique, et que, par conséquent, le séchage après passage en naphtol était absolument nécessaire ; l'absorption de 2 % de β-naphtol marque le terme le plus favorable, tandis qu'une incorporation de 5 % de ce corps dans la fibre, fait assez curieux, donne des rouges faibles, grâce à la mauvaise fixation de l'élément en question. Si l'on mercerise la fibre après développement, elle augmente un peu d'intensité, mais ne ressemble en rien aux résultats obtenus par mercerisage préalable. Dans ce cas, par contre, fait extraordinaire, l'absorption de β-naphtol n'est que de 1 %, et d'ailleurs très intime, les bains paraissant céder le corps à la fibre. Malgré la faible absorption de β-naphtol, le rouge de paranitraniline produit ensuite est plus intense, plus solide à la lumière, au frottement, et plus vif. En outre, étant donné que la moitié seulement du β-naphtol exigé par les procédés courants a été absorbée, la quantité de paranitraniline employée subséquemment se réduit dans la même proportion, et le changement de structure de la fibre, opéré de la sorte, paraît donner à une fraction du rouge courant l'intensité du plus beau teint. Voici la méthode préconisée par Green et appliquée surtout à la production du rouge de paranitraniline sur écheveaux.

Le coton blanchi ou écru est immergé pendant une heure dans une solution froide de soude caustique à 30°Tw, concentration qui devra être conservée pendant toute la durée de l'opération ; car si le coton venait à absorber l'hydroxyde de sodium, il faudrait rajouter de la soude plus concentrée. On enlève par un rinçage énergique l'excès d'agent mercerisant, et l'on trouve finalement que l'absorption de la soude caustique par le coton a été de 30 % du poids de la fibre traitée. Le tout se fait dans un cylindre à circulation continue, le mouvement étant donné par une pompe. La soude caustique en excès peut servir dans une nouvelle opération.

Les écheveaux mercerisés de la sorte, lavés et essorés, sont passés à raison de paquets de 2 livres anglaises à la fois dans un bain de β-naphtol ; pour l'application de son procédé, la Clayton Cy indique dans ce but l'emploi de la solution suivante. (Toutes les quantités indiquées se rapportent à 150 livres de coton) :

1/4 de gallon de Naphtol-Grounding PN (Clayton).
2 1/4 gallons d'eau froide.

Le « Naphtol-Grounding PN » est simplement du β-naphtolate de sodium. Après chaque traitement de 2 livres anglaises d'écheveaux, on remonte le bain par addition de 2 onces 3/4 de « Naphtolgrounding PN ». On plonge le coton dans le bain de naphtol précité, on essore 5 minutes ; on recueille le liquide qui s'écoule et qu'on rajoute ensuite au bain de naphtol primitif, tandis que le coton naphtolé de la sorte est séché soit sur une machine rotative de Haubold, soit à la manière ordinaire, les ficelles supportant le coton ayant été imbibées et traitées comme le coton même. Pour le développement, Green préconise la préparation suivante : Délayer 2 livres de paranitraniline XF Clayton Cy avec 1/2 gallon d'eau froide, dans un baquet en bois ou une terrine, de manière à en former une pâte homogène, puis ajouter 2/5 de gallon d'acide chlorhydrique à 35°Tw ou 1/2 gallon de ce même acide à 28°Tw. Remuer 5 minutes et introduire lentement, tout en continuant le mouvement :

1 livres 2 onces de nitrite de soude dissous dans
1/2 gallon d'eau.

On remue encore 10 minutes, on examine le liquide au papier amidon-ioduré pour voir si l'on a ajouté assez de nitrite (dans ce cas, le papier devra être bleuté par le petit excès d'acide nitreux, même après avoir remué assez longtemps, condition d'une réaction suffisante). On ramène ensuite cette solution avec de l'eau froide au volume du « diazo-type A », c'est-à-dire à 6 gallons. D'autre part, on prépare :

Solution d'acétate B. { 3 livres 10 onces d'acétate de soude et
10 onces de carbonate de soude calciné,

et on ajoute de l'eau froide de manière à obtenir 6 gallons.

Le bain de développement est alors monté à raison de :

1/2 gallon du « diazo-type A »
2 1/2 gallons d'eau froide
1/2 » de solution d'acétate de soude B.

Passer le coton, par écheveaux de 2 livres à la fois, préparé *bien sec*, 1/2 minute dans ce bain,

(1) Brevet anglais, n° 28499 de 1896.
(2) *Journ. of the Society of dyers and colourists.* Vol. XIV, p. 95, An improved method of dying paranitraniline Red.

exprimer dans la solution même ; après chaque paquet de 2 livres anglaises, remonter le bain de développement par addition de :

12 onces de « diazo-type A »
12 onces de solution d'acétate de soude B.

On peut abandonner le coton 5-10 minutes sans lavage ; puis on lave à l'eau froide et finalement, lorsque les 150 livres d'écheveaux ont été traitées, on savonne à 140°F pendant 10 minutes dans un bain de savon à 1/4 °/₀. On rince et on sèche.

Les données de Green indiquent que le prix de revient du rouge préparé d'après ce procédé est de 9/10 de penny par livre anglaise, tandis que l'ancienne méthode donnait des prix de revient d'environ 1 penny et fournissait un rouge bien moins beau. L'auteur de ce procédé, dont l'excellence est également constatée par M. Rhodes ([1]), croit expliquer ce fait par l'adhésion plus intime du β-naphtol sur la fibre mercerisée, qualité qui se confirmerait également avec le rouge même. La quantité de paranitraniline exigée pour le développement de 1 °/₀ de β naphtol est théoriquement 0,96 °/₀ ([2]), tandis que le nouveau procédé en nécessite 1 1/3 °/₀. L'argument d'*adhésion* de Green se trouve du reste confirmé par la grande solidité au frottement du rouge obtenu par le nouveau procédé.

Par ce fait même, et par les nuances unies qu'il donne, le procédé Clayton paraît avoir quelque avenir dans la teinture des écheveaux en rouge de paranitraniline, jusqu'ici bien difficile à obtenir, étant donné l'inégalité des nuances et le manque de solidité au frottement que donnaient les anciens procédés. Il est très possible que ces inconvénients doivent leur cause à un mauvais séchage, celui-ci étant toujours nécessaire, même avec le procédé Clayton.

W. Roehmer a donné une intéressante méthode de teinture de ce rouge sur écheveaux, dont nous allons rendre compte ([3]). On dissout dans un baquet de 45 litres, à l'aide d'un courant de vapeur, 1,200 kilogramme de β-naphtol avec 30 litres d'eau, 1 kilogramme de soude caustique à 40°Bé et 4,5 kilogrammes d'huile pour rouge à 50 °/₀, puis on dilue à 40 litres avec de l'eau froide. Afin de bien dissoudre le β-naphtol, il est préférable de l'empâter préalablement avec de l'eau chaude. On passe les écheveaux débouillis et séchés dans cette solution refroidie, par lots d'un 1/2 kilogramme, en se servant d'une machine à huilage employée dans la teinture du rouge d'alizarine, les crochets et le fond de cet appareil étant garnis de plomb. On essore, en recueillant la solution de β-naphtol qu'on rajoute au bain primitif, puis on sèche à 60°C., comme pour le procédé Clayton, sur un séchoir rotatif. Le développement se fait ensuite dans le bain suivant :

Pour 50 kilogrammes d'écheveaux de coton, on empâte 2,070 kilogrammes de paranitraniline avec 1 litre 3/4 d'eau bouillante dans un baquet en bois contenant 12 litres ; on forme ainsi une pâte homogène, puis on y ajoute, en remuant constamment, 3,900 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20°Bé, et ensuite 3 litres 3/4 d'eau bouillante. La dissolution, qui se fait presque instantanément, est introduite en filet mince dans 350 litres d'eau froide (à 12°C environ) ; le chlorhydrate de paranitraniline précipite partiellement. Cette solution, quoique partielle, est diazotée en y versant d'un coup, et en remuant toujours vivement, une dissolution de 1,080 kil. de nitrite de soude dans 10 litres d'eau. La diazotation se fait immédiatement en dissolvant la paranitraniline, et la fin de l'opération est indiquée par la disparition de cette base, terme qui marque la fin de l'agitation. Les écheveaux bien secs sont passés par paquets de 1/2 kilogramme sur la machine à huiler pour rouge, doublée partout de plomb. Le bac de cette machine contient 5 litres 1/2 de la solution de paranitraniline précitée, 3 litres d'eau froide et 0,4 litre de solution d'acétate de soude à 10 °/₀. On y manœuvre le filé jusqu'à ce que la nuance rouge soit uniforme (quelques minutes), on lave le premier paquet et on conserve le premier bain en le transvasant. On développe de la même manière sur un bain frais un second 1/2 kilogramme de coton, on le lave, puis on réunit la première et la seconde flotte, qu'on considère comme aussi riche qu'un bain préparé à nouveau, pour y développer un troisième demi-kilogramme de filé, sans rien ajouter.

Le bain peut être considéré, après ce traitement, comme épuisé ; on le laisse couler. Roehmer n'indique pas de laver, bien que cette opération s'impose. Il préconise un savonnage bouillant immédiatement après développement ; on rince, on avive par un passage en acide sulfurique très dilué, on lave à l'eau froide encore une fois et on sèche. Roehmer reproche au rouge de paranitraniline sa couleur criarde jaunâtre qui ne permet pas l'emploi de coton écru, surtout les Jumels, toujours brunâtres, et qui donnent par conséquent des tons sales, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on emploie le rouge d'alizarine. Il y a un remède simple à ce phénomène qui se produit aussi avec d'autres procédés que celui de Clayton, et qui provient en partie du manque de pouvoir couvrant du rouge de paranitraniline. L'emploi du naphtol R (Hoechst) et mieux encore l'addition de sel pour bleu G (Ruch, Pantin), à raison de 5 °/₀ du poids du naphtol, supprime cet inconvénient, et les rouges obtenus couvrent bien mieux. Roehmer a étudié à fond l'appli-

(1) *The Journal of dyers and colourists*, Avril 1898, p. 98.
(2) *The Journal of dyers and colourists*, Avril 1898, p. 96. — (3) *Faerberzeitung*, 1895-1896, p. 425.

cation du rouge de paranitraniline sur écheveaux ; il a trouvé que les filés imprégnés du bain de β-naphtol contenant la préparation Lauber–Caberti (oxyde antimonieux) se conservent environ 15 jours sans que le rouge développé ensuite brunisse.

Quant à la solidité comparative du rouge d'alizarine et du rouge de paranitraniline, Rœhmer a trouvé qu'après 17 semaines d'exposition le rouge turc n'avait presque pas changé et n'avait que bleui légèrement après une durée de quelques mois, tandis que les teintures en paranitraline-azo-β naphtol sur préparation à l'oxyde d'antimoine avaient déjà faibli notablement après 70 jours, et s'étaient converties en jaune brunâtre sale après une exposition de 17 semaines. Les rouges préparés sans oxyde d'antimoine sont encore moins solides à la lumière. Ce même chimiste a trouvé comme avantage du rouge de paranitraniline sur écheveaux que les fils très fondus se teignaient mieux qu'en rouge turc, et qu'en évitant l'emploi de l'huile pour rouge, on obviait à l'inconvénient d'encrasser la surface du fil de sulforicinate d'alumine, très gênant au grattage ultérieur des pièces.

Afin d'épuiser le sujet, nous donnerons encore, pour mémoire, les recettes recommandées pour l'obtention du rouge de paranitraniline (Meister).

Bains de préparation :

N° 1. 30 grammes β-naphtol
40 cc. soude caustique 22°Bé
75 gr. huile pour rouge turc (*sulforicinate de soude*)
1 litre eau

N° 2. 45 grammes β-naphtol
84 » soude caustique 22°Bé
100 » ricinoléate d'ammoniaque
100 » eau d'adragante $\frac{60}{1000}$
1 litre eau

N° 3. 30 grammes β-naphtol
50 cc. soude caustique 22° Bé
120 grammes ricinoléate d'ammoniaque
50 grammes glucose
eau pour 1 litre

N° 4 (1) 45 grammes β-naphtol
84 cc. soude caustique 22Bé
400 » d'eau chaude
75 grammes sulforicinate de soude
pour colorer { 1 » de ponceau 2R
30 cc. d'eau }
200 grammes d'eau d'adragante $\frac{60}{1000}$
1 litre eau

Le ricinoléate d'ammoniaque préconisé dans ces recettes est préparé en chauffant lentement au bouillon pendant environ 2 heures 5 kilogrammes d'huile de ricin de première qualité avec $2^{kg},400$ de soude caustique à 38°Bé jusqu'à ce que tout soit dissous (fin de la saponification); puis on y ajoute 25 litres d'eau chaude et $1^{l},500$ d'acide chlorhydrique à 22°Bé. L'acide gras précipité est ensuite lavé à l'eau, puis avec une solution de sel marin jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage ; on dissout finalement l'huile obtenue dans 750 cc. d'ammoniaque concentrée.

Le bain n° 1 est spécialement recommandé pour rouge de paranitraniline en teinture et en impression, lorsqu'on imprime d'abord du noir d'aniline développé avant foulardage. La préparation n° 2 sert lorsqu'on combine le rouge avec des noirs diazoïques, tandis que la solution n° 3 s'emploie lorsqu'on produit simultanément le rouge avec du bleu destiné à un court vaporisage. Finalement le bain de naphtol n° 4 est destiné au foulardage sur noir d'aniline et une réserve blanche et s'emploie aussi dans l'application du bleu de dianisidine, du rouge corsé et d'une réserve blanche ; le rouge obtenu avec cette préparation est plus plein que celui dérivant du bain n° 1. Le foulardage se fait avec un rouleau à hachures ou à picots sur machine à imprimer. Relevons la présence de glucose, que nous avons déjà indiquée, dans le troisième bain. Par suite du pouvoir destructeur du glucose sur les diazoïques, ce bain déterminerait pour des articles teinture en diazoïque des pertes assez notables en amine diazotée.

Le quatrième bain contient une solution de ponceau 2R pour colorer légèrement les pièces, afin de découvrir les défauts (plis et inégalités) en exprimant après foulardage. On ne saurait assez recommander cette addition de colorant qui évite beaucoup de difficultés, souvent inexplicables. Sous ce rapport, la « coccine nouvelle » paraît avoir rendu les meilleurs services. Il ne faut pas perdre de vue que le colorant doit s'enlever aussi facilement que possible au lavage, et que celui qui possédera cette qualité au plus haut degré rendra les meilleurs services.

Comme compositions de bains de naphtol, donnons encore celle préconisée par R. Holliday (voir l'échantillon n° 2 imprimé avec la paranitraniline de cette maison) :

(a) 300 grammes β-naphtol
500 » de soude caustique 22°Bé
500 » d'oléine (sulforicinate de soude 50 %)
eau pour 10 litres

(b) 300 grammes β-naphtol
500 » soude caustique 22°Bé
500 » oléine (sulforicinate de soude)
20 » émétique
20 » glycérine
eau pour 10 litres

(1) Voir échantillon n° 3 de la planche n° 1.

Si l'on désire conserver pendant quelque temps les tissus naphtolés et séchés en hot flue, on se servira du bain (*b*), correspondant au mélange Lauber-Caberti. Tous ces bains de naphtol fournissent des rouges sensiblement plus bleuâtres lorsqu'on les additionne d'un élément bleuissant, comme ceux que nous avons cités plus haut.

Citons encore les bains de naphtol préconisés par la Clayton Aniline Cy :

(*a*)	(*b*)
10 kilogrammes β-naphtol	10 kilogrammes β-naphtol
20 litres soude caustique à 21,5°Bé	20 litres soude caustique à 21°,5Bé
100 » d'eau bouillante	80 » gomme adragante à 5 % ou solution de gélatine à 5 % (1)
30 kilogrammes d'huile pour rouge turc à 50 %	
Eau froide, mettre à 400 ou à 700 litres selon force du naphtolage.	Eau, mettre à 350 litres

Le bain *b* sert surtout pour l'article à réserves blanches ; l'huile est supprimée car elle donne de mauvais blancs. Sécher le tissu préparé en hot-flue à basse température et imprimer ensuite.

Parmi les formules, également nombreuses, de couleurs de développement et d'impression à la paranitraniline diazotée, citons-en quelques-unes. Hoechst préconise les recettes suivantes :

Bain de développement :

140 grammes de paranitraniline extra en poudre sont bien empâtés avec
100 cc. d'eau chaude, mêlés avec
520 cc. de solution de nitrite de soude à $\frac{140}{1000}$.

Refroidir et verser par portions et en remuant dans un mélange de :
520 cc. d'acide chlorhydrique à 22°Bé
2000 grammes d'eau glacée. On remue 15-20 minutes; on filtre et on met finalement à *10 litres* avec de l'eau froide contenant 300 grammes d'acétate de soude.

Couleur d'impression :

5 litres d'une solution diazoïque de concentration quadruple du bain précité, exempte d'*acétate*
4 kilogrammes d'épaississant froid à la farine
200 grammes d'acétate de soude cristallisé
1 litre eau froide

L'échantillon n° 2 de la planche n° 1 a été préparé d'après les données suivantes :

Bain de naphtol *a* ou *b*, séché en hot-flue, puis imprimé avec la couleur :

400 grammes	épaississant	
100 »	acétate de soude	
500 »	solution diazoïque suivante	
1 litre		

Épaississant :	100 grammes	amidon
Faire bouillir	200 »	d'eau
	300 »	gomme adragante à $\frac{75}{1000}$
Ajouter :	5 »	acide acétique

Solution diazoïque : Dissoudre au bouillon :

13,8 grammes de paranitraniline Holliday avec
40 cc. d'eau bouillante
28 grammes acide chlorhydrique 22°Bé

Ajouter à la solution en remuant, puis ajouter la solution :

87 cc. d'eau froide; refroidir pendant la nuit
50 grammes de glace, et ensuite lentement
8 » de nitrite de sodium dans
50 cc. d'eau froide

Après impression, sécher, laver à fond, de préférence en acidant (5 grammes d'acide chlorhydrique par litre; éviter l'acide sulfurique qui souvent donne des mécomptes, lorsque le rinçage subséquent à l'eau a été mal exécuté). S'il y a eu acidage, laver et savonner à 60°C; sécher.

Ne donnant que sommairement l'application du rouge de paranitraniline, connue de la plupart de nos lecteurs, nous nous bornons aux quelques méthodes indiquées et nous appellerons simplement l'attention sur l'utilité d'un acidage après développement, qui avive toujours les nuances.

Parlant du rouge de paranitraniline, nous dirons quelques mots des cachous fournis par cette base.

Nous savons que le rouge de paranitraniline est passé après teinture et lavage en bain bouillant de sulfate de cuivre à 5-10 grammes par litre. Si l'on veut éviter cette opération, le bain de naphtol suivant rend les services voulus (Clayton) :

Dissoudre :

10 kilogrammes de β-naphtol dans
20 litres de soude caustique à 21°,5Bé, ajouter
20 kilogrammes d'huile pour rouge turc, puis
35 litres de la solution alcaline de cuivre suivante

Étendre à 330 litres eau

(1) L'emploi de la gélatine, de l'huile pour rouge et de l'adragante est revendiqué par Hoechst dans le brevet français n° 240303.

Solution cuivrique. — Goldowosky (1) préconise le mélange :

100 litres de chlorure de cuivre à 40°Bé
50 kilogrammes d'acide tartrique
40 litres de glycérine
120 » de soude caustique à 21°,5Bé
310 litres

Toutefois, il y a lieu de se demander si le supplément de prix de revient d'environ 6 centimes par litre de solution de naphtol, résultant de l'introduction de la glycérine et de l'acide tartrique, sans compter le prix élevé du chlorure cuivrique comparé à celui du sulfate (remarquons que dans le bain précité, le chlorure peut se remplacer par son équivalent de sulfate), sont compensés par la réduction du nombre des opérations nécessitées par l'ancien procédé et la plus grande régularité des nuances.

L. Cassella et Cie et la Manufacture lyonnaise ont démontré que la paranitraniline diazotée donne de beaux bruns rougeâtres et la nitrotoluidine des verdâtres avec un mélange de β-naphtol et d'amidonaphtol BD. Nous savons que l'action des sels de cuivre sur le rouge de paranitraniline fournit, comme avec le rouge de β-naphtylamine, des tons cachou qui ont le grand inconvénient de changer sous l'action de la sueur, en donnant des briques plus ou moins sales. La modification du bain de β-naphtol, préparé avec un sel de cuivre alcalin en présence d'un tartrate, analogue au composé de Fehling, méthode proposée récemment par la Clayton Aniline Cy, n'a pas su obvier à cet inconvénient. Par contre, les efforts de la Manufacture lyonnaise d'un côté et ceux de M. Dosne (2) ont abouti à la production d'un puce paraissant acceptable. Les nuances puces obtenues à l'aide de la benzidine et de la tolidine sont facilement inégales et ne se rongent que très imparfaitement. D'autre part, le paranitrodiazobenzène produit avec le mélange d'amidonaphtol BD et de β-naphtol un puce qu'on avive par un traitement cuivrique. Pour teinture, on prépare le tissu avec :

β-naphtol 350 grammes
Amidonaphtol 150 grammes
Soude caustique 40°Bé 1,750 kilogramme
Eau 12 litres

(Au point de vue de la conservation, il est bon d'ajouter des sels d'antimoine au bain).

Passer en diazo de paranitraniline à la manière ordinaire, puis virer au bouillon avec :

500 grammes de chlorure cuivrique à 20°Bé
600 » de soude caustique à 40°Bé
250 » d'acide tartrique
200 » de glycérine
15,5 litres d'eau

Ces puces se rongent par la méthode de M. Henri Schmid à l'azorongeant de Hoechst, méthode que nous analyserons plus bas.

Remarquons encore, au sujet de la paranitraniline et des amines nitrées et diazotées qu'en teinture on ne peut les associer qu'entre elles et non avec des amines diazotées simples, parce qu'en général, elles copulent beaucoup plus rapidement que les corps diazoïques non nitrés et que, par cela, les bains s'épuiseront d'abord en dérivé nitré, fournissant à peu près la nuance voulue, puis seulement en diazoïque, donnant ainsi des différences de teintes sur les pièces.

En considérant la paranitraniline, nous sommes amenés à examiner ses isomères, la méta et l'orthonitraniline. Rien de nouveau à mentionner sur l'application de ces bases, qui donnent des orangés jaunâtres sur β-naphtol, et qui s'emploient de la même manière, mais d'une façon bien plus restreinte.

Sous ce rapport, on a fait plus de progrès dans les nitrotoluidines dont un dérivé notamment fournit, dans les orangés que donnent toutes les nitrotoluidines, des nuances particulièrement brillantes. Ce progrès est surtout dû aux recherches des Farbwerke Meister et de MM. Noelting et Skavinski Pensant arriver à bleuter d'une façon industrielle le rouge de paranitraniline par l'introduction d'un groupement méthyle en ortho par rapport à l'azote aminique, on a trouvé que la métanitro orthotoluidine ou orthométhylparanitraniline appelée dans le commerce « nitrotoluidine orange » fournit, appliquée par la méthode d'Horace Koechlin, des orangés vifs sur β-naphtol. Hoechst indique, pour la préparation des bains et des couleurs à base de ce corps, d'en prendre 304 grammes en remplacement de 280 grammes de paranitraniline. Remarquons que ses solutions diazoïques sont bien moins stables que celles de paranitraniline, surtout en présence d'acétates. Voici la formule recommandée par Hoechst :

H^2Az — CH^3 — (noyau benzénique) — AzO^2

(1) *Faerberzeitung* 1895-1896 p. 284.
(2) *Bulletin Société industrielle Mulhouse*, Décembre 1897, *Moniteur* 1898 p. 234 et 235.

Bain de développement pour orangé :

152 grammes nitrotoluidine sont dissous avec
250 cc. d'acide chlorhydrique à 22°Bé et
1200 cc d'eau chaude. La solution est refroidie, en remuant continuellement par addition de
900 cc. d'eau de glace. On y ajoute à 0°C :
520 cc. de solution de nitrite à $\frac{145}{1000}$, on agite pendant 20 minutes, on filtre sur feutre, puis on étend à 10 litres avec de l'eau glacée contenant 300 grammes d'acétate de soude.

Cet orangé, (1) tout en étant de la même solidité que la paranitraniline, a un inconvénient : il se sublime légèrement et tache comme les azoïques préparés sur fibre et contenant un groupement benzénique simple non nitré ; car il en est ainsi des productions de benzène-azo-β-naphtol, de l'ortho et du paratoluène-azo-β-naphtol et du métaxylènazo-β-naphtol, beaux orangés allant vers le ponceau, d'une excellente solidité à la lumière, mais qui ont le fâcheux inconvénient d'être sujets à la sublimation, et même de traverser plusieurs feuilles en les teintant fortement.

L'auteur (1) a étudié l'action de la nitrotoluidine diazotée sur fibre préparée en acide-β-oxynaphtoïque de PF 216°. On obtient un beau rouge bleuâtre, bien plus vif que celui préparé avec le même acide et la paranitraniline, trop bleu et trop terne, mais qui manque de solidité.

D'autre part, l'auteur a essayé la nitro-paraxylidine diazotée sur fond β-naphtol. La base étudiée a la constitution :

AzH^2, CH^3, CH^3, AzO^2 (noyau benzénique)

Comme la nitrotoluidine, ce produit fournit des orangés assez solides

On a longtemps cherché des analogues de la paranitraniline donnant des rouges plus bleuâtres, d'autant plus que, par suite d'impuretés, la paranitraniline commerciale donnait des nuances trop jaunes. Hoechst avait proposé à cet effet la nitrophénétidine, qui est un dérivé orthonitré (formule ci-contre).

$C^6H^3 \begin{cases} OC^2H^5 & (1) \\ AzH^2 & (4) \\ AzO^2 & (3) \end{cases}$

Toutefois, son prix de revient trop élevé et sa solubilité un peu difficile, ainsi que l'apparition de la paranitraniline pure et des éléments naphtoliques bleuissants, l'ont fait délaisser assez rapidement.

Tout récemment, on a préparé des substances analogues : les Fabriques de produits chimiques de Thaun et Mulhouse (1) ont nitré l'ortho-anisidine acétylée, et obtenu ainsi du dérivé méta et un autre paranitré :

— OCH^3 / — AzH^2	— OCH^3 / — $AzHC^2H^3O$	O^2Az — — OCH^3 / — AzH^2	O^2Az — — OCH^3 / — AzH^2
		Paranitroorthonanisidine	Métanitroorthoanisidine

Procédé de préparation de la paranitroorthoanisidine et de la métanitroorthoanisidine ainsi que des colorants qui en dérivent, par la Fabrique de Produits chimiques de Thann et Mulhouse (Alsace). (Br. 271908. — 4 novembre 1897, 16 février 1898).

Objet du brevet. — Procédé de séparation des dérivés nitrés que l'on obtient, d'après Mulhœuser, par l'action de l'acide nitrique sur la solution acétique d'orthoacétaniside.

Description. — 20 kilogrammes d'orthoacétaniside sont ajoutés à un mélange de 120 kilogrammes d'acide nitrique à 38° B. et 100 kilogrammes d'acide acétique cristallisable à froid. Après quelques minutes, la réaction est terminée, on précipite par l'eau et on lave. La nitroorthoacétaniside se précipite. Rendement 66 % de paranitro et 34 % de métanitro dérivé

2° 200 kilogrammes d'acide azotique à 41° B. 12 kilogrammes d'acétoaniside sont mélangés et maintenus à 25° — 40° C. de manière à éviter la séparation des deux produits. Rendements : 75 % de paranitrodérivé, 25 % de méta.

3° 50 kilogrammes acide azotique à 46°,5 ; verser lentement à une température de 10 à 40° 15 kilogrammes d'acétaniside renfermant 71 % de paradérivé, 23 % de méta et 6 % de binitroorthoacétaniside. Pour éviter la formation du dérivé para, on opère ainsi. Dissoudre à froid 10 kilogrammes d'acétoorthoaniside dans 40 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. et 10 kilogrammes d'acide acétique cristallisable ; refroidir à 0° C. Ajouter lentement en agitant un mélange de 8,400 kilogrammes d'acide nitrique à 40° B. dilués dans 16,800 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé. Verser dans l'eau, laver le dérivé métanitré. On peut saponifier le dérivé nitroacétylé et dissoudre 10 parties du mélange des deux composés nitrés obtenus dans 8 parties d'acide sulfurique à 25 % et ajouter 100 parties d'eau. Le dérivé nitré para se précipite seul. La

(1) La « nitrotoluidine-orangé » de la Clayton Cy paraît être une des plus belles marques de ce corps.
(2) Voir la carte d'échantillons Hoechst de 1894. Un échantillon a sublimé sur le papier.
(3) Brevet français n° 271908 $\frac{\text{4 novembre 1897}}{\text{16 février 1898}}$ *Moniteur* 1898, p. 130.

paranitroorthoanisidine fond à 139-140° C. La métanitroorthoanisidine fond à 117-118° C. Ces nitrodérivés diazotés donnent avec le β-naphtol des colorants nitrés rouges-bleuâtres avec le para, et jaunes avec le méta.

Cette nitration obtenue en réaction nitrante ordinaire est curieuse par l'obtention de dérivé métanitré par rapport au groupement aminique, alors que cette orientation ne se fait dans des cas courants qu'en se servant de la méthode de M. Nœlting. Il faut donc admettre que le groupement méthoxylique a une influence dans ce sens, et que c'est à sa présence qu'est due l'obtention de la paranitroorthoanisidine.

La métanitroorthoanisidine de PF 139-140° est une poudre jaune, s'appliquant comme la paranitraniline et partageant ses propriétés; son isomère fond à 117-118° et ressemble à la métanitraniline. Le premier de ces corps, diazoté et développé comme la paranitraniline, fournit des rouges très bleuâtres; il suffit de remplacer dans les formules indiquées pour cette amine 280 grammes de celle-ci par 340 grammes du nouveau corps. Le dérivé analogue à la métanitraniline, par contre, employé comme son isomère, fournit des jaunes, nuances qui n'ont pu s'obtenir jusqu'à présent sur fond naphtol.

Il est curieux de comparer entre eux ces différents corps. Le schéma suivant nous guidera dans nos considérations :

AzH^2 — H^3C — [hexagone] — AzO^2 ⟶ AzH^2 — [hexagone] — AzO^2 ⟶ AzH^2 — [hexagone] — OCH^3 — AzO^2

Nous voyons que, tandis que l'introduction d'un groupe méthylique dans la paranitraniline convertit son caractère en la dégradant en orangé dans ses combinaisons, celle d'un groupement alcoyloxy la mène vers le bleu. Au point de vue de la substitution de l'oxyalcoyle dans une amine non méthylée, une observation analogue s'applique au cas de la benzidine et de la dianisidine; toutefois l'introduction du méthyle y est plutôt marquée par l'obtention de nuances plus bleutées.

L'application de ces anisidines à la production de matières colorantes, tant sur fibre qu'en substance, est brevetée; toutefois, il se pourrait que le développement industriel des rouges bleuâtres soit restreint, malgré leur solidité certes plus grande au savon que celle des rouges de paranitraniline, bleutés à l'aide d'acides naphtolsulfoniques, etc.

Nous portant maintenant vers les amines de la série naphtalique, utilisables dans la genèse des colorants azoïques sur fibre, nous considérons d'abord les deux naphtylamines, employées dès le début de la production des colorants azoïques sur fibre.

Comme nous l'avons dit dans nos préliminaires, le grenat obtenu avec l'α-naphtylamine est, grâce à sa solidité, avec le rouge de paranitraniline, l'une des nuances les plus employées de ce genre. Tout récemment, les Farbwerke Hoechst ont indiqué une méthode (1) brevetée de préparation d'un sel d'α-naphtylamine facilement diazotable. Ils préparent le sulfate d'α-naphtylamine, et le produit résultant est leur sel d'α-naphtylamine commercial.

Nous n'approfondirons pas la nouveauté de ce procédé; disons seulement que le produit obtenu ainsi se diazote très facilement. La demande de brevet allemand a été refusée.

A titre de complément nous donnerons encore quelques formules employées pour la production du grenat d'α-naphtylamine. On imprime sur fond β-naphtol, contenant de préférence, pour foncés, de l'acide β-oxynaphtoïque à raison de 5 %, soit la préparation (1) ou (2); on sèche en hot-flue, puis on imprime la couleur suivante :

80 grammes chlorhydrate d'α-naphtylamine à 36 % ou de sel d'α-naphtylamine (sulfate) sont broyés avec
20 » d'acide chlorhydrique à 22°Bé et
300 » de glace ou d'eau de glace à 0° introduire lentement en agitant
50 » de nitrite 290 : 1000 et après diazotation complète, porter avec de l'eau froide à
550 cc.

Couleur d'impression :

500 cc. de solution diazoïque
380 grammes d'épaississant à la farine
{ 40 » d'acétate de soude
{ 80 » d'eau.

Quant au chlorhydrate d'α-naphtylamine, apte à servir à la préparation de couleurs diazoïques, nous donnerons la formule suivante, tirée de notre pratique :

Faire fondre 144 grammes d'α-naphtylamine dans
3 litres d'eau bouillante,
Ajouter un mélange de { 120 grammes d'acide chlorhydrique à 20°Bé
{ 1 litre d'eau.

(1) Brevet français du *Moniteur*, 1898.

Le chlorhydrate se forme aussitôt. Afin de le précipiter finement, on ajoute ensuite 2 molécules d'acide chlorhydrique, soit 230 grammes, on refroidit pendant la nuit et on diazote à 5-8°C avec une solution de 72 grammes de nitrite sodique dans 300 grammes d'eau en refroidissant avec de la glace. Pour teinture, on met finalement, en neutralisant avec 140 grammes d'acétate sodique à 40 %, dans l'eau, de façon à avoir le chlorure d'α-diazonaphtylamine à raison de 16-18 grammes d'α-naphtylamine par litre.

L'application de l'α-naphtylamine diazotée à l'état d'acétate, comme le préconisent certaines formules, n'a aucune raison d'être. Le diazo, devenant bien plus instable à l'état d'acétate, ne copulera pas mieux avec le β-naphtolate alcalin (qui saturera aussi bien l'acide acétique que le chlore) qu'à l'état de chlorure.

Ce sont surtout les applications de grenat pour fond, en combinaison ou non avec de la tolidine tétrazotée, qui ont pris un grand essor, grâce surtout aux propriétés de solidité des nuances obtenues ainsi qu'à leur prix de revient infime.

Quant aux rouges à la β-naphtylamine, ils s'emploient encore un peu, quoique de plus en plus rarement, d'abord à cause de leur rendement très mauvais, comparés à ceux de paranitraniline, et ensuite, malgré leurs nuances plus bleues, en raison de leur solidité bien inférieure. Si l'on s'en sert encore, c'est surtout à l'état de sels diazoïques stables ou en vue de la préparation de diazos bruns. (Notons que le grenat d'α-naphtylamine ne change pas au cuivrage).

A cet effet on prépare la solution suivante :

20 grammes de base de β-naphtylamine dissous avec
20 cc. d'acide chlorhydrique à 22°Bé et
180 » d'eau bouillante. On fait bouillir. Puis on y ajoute après avoir refroidi, en agitant continuellement :
100 grammes d'eau de glace et
40 cc. d'acide chlorhydrique à 22°Bé. A 0°-5° on introduit lentement en remuant 50 cc. de solution de nitrite à 20,9 % et l'on porte finalement avec de l'eau froide à
500 cc.

Couleur d'impression, à imprimer sur bain de naphtol (2) :

500 cc. de la solution diazotée
380 grammes d'épaississant de farine
60 » chlorure de cuivre à 40°Bé
60 » d'acétate de soude cristallisé.

Imprimer, sécher, et comme pour toutes les couleurs à base de cuivre, ne pas acider. Savonner, laver. Solide à la lumière.

Parmi les analogues de la série naphtalique, nous trouvons un corps intéressant : c'est l'α-nitro-β-naphtylamine, obtenue d'après le brevet allemand de Hoechst (1) en nitrant l'acéto-β-naphtalide. Chose curieuse, malgré le pouvoir colorant qu'on suppose à son diazoïque appliqué sur naphtol, ce produit donne des roses.

J'ai moi-même obtenu des vieux-roses assez acceptables en dégradant les puces de benzidine et de tolidine ; il suffit d'employer des couleurs très faibles et très acides. D'autre part, la thioparaxylidine, un peu difficile à diazoter, il est vrai, fournit des roses qui ne manquent pas de qualités. Les anthramines n'ont encore aucune application dans ce sens.

Quittant les séries benzinique et naphtalique simples, considérons celles du diphényle.

Nous y trouvons une classe considérable de colorants. Partant du puce, nous y rencontrons des bruns, des prunes, des grenats et des bleus.

Bien que la benzidine diazotée soit inférieure comme solidité aux dérivés fournis par la tolidine tétrazotée, on l'emploie toujours en raison de son bas prix, et un peu pour les noirs qu'elle est susceptible d'engendrer ; nous y reviendrons plus bas.

Quant à la tolidine, elle engendre des puces mordorés, qui, comme ceux de benzidine, laissent à désirer comme solidité à la lumière, et qui égalisent mal, caractère de presque toutes les bases diphényliques, à part celles qui sont substituées de manière à diminuer le caractère substantif des colorants produits.

C'est ainsi que les nitrobenzidines, surtout la monométanitrobenzidine (formule ci-contre) a été préconisée en vue d'obtention de grenats solides. Si le dérivé tétrazoïque de ce corps est plus stable que celui d'α-naphtylamine, cet avantage n'est pourtant pas compensé par les bas prix de revient du grenat d'α-naphtylamine, qui est aussi d'une bonne solidité. Tout au plus ce produit aurait des chances d'emploi simultané avec les autres diazoïques nitrés, comme la paranitraniline, lorsqu'on cherche à obtenir des teintes intermédiaires très solides.

$H^2Az-C_6H_3(AzH^2)-C_6H_4-AzH^2$

Remarquons que l'introduction d'un groupe nitré dans la molécule de la benzidine dégrade les nuances fournies par cette dernière base du puce au grenat. On pourrait dire que c'est l'inverse

(1) *Moniteur*, 1898, brevets.

de la série benzinique simple ; car la métanitraniline-azo-β-naphtol n'est guère moins orangée que le dérivé correspondant de l'aniline.

Parmi les dernières nouveautés, citons l'application du diaminocarbazol, obtenu par nitration du carbazol dans la production de colorants sur fibre (Hoechst.)

Bohn (Badische) avait, le premier, employé le diaminocarbazol, obteuu par réduction du dinitrocarbazol ; celui-ci même, engendré par nitration du carbazol, produit d'extraction de l'anthracène, bouilli avec la potasse fondante, sert dans la production des jaunes directs par diazotation et copulation avec l'acide salicylique. Le diaminocarbazol en question est sans doute le produit diazoté ; il fournit sur β-naphtol des bruns (formule ci-contre).

AzH

H^2Az — — AzH^2

L'ordre des choses nous conduit à une base sur laquelle on a fondé beaucoup d'espérances : la dianisidine.

H. Koechlin avait déjà proposé l'obtention des prunes à l'aide de cette amine tétrazotée, sur β-naphtol. Les Farbenfabriken Bayer ont fait connaître, en premier lieu, que les bleus directs dérivés de la dianisidine étaient susceptibles de verdir sous l'influence des sels de cuivre. La première couleur à laquelle on a appliqué cette réaction est la benzoazurine. C'est finalement Bloch et Schwartz qui ont réussi à verdir le bleu de dianisidine, mais sans arriver à le rendre solide à la sueur. Le grand succès du bleu de dianisidine de ces chimistes était surtout dû à sa résistance aux alcalis ; néanmoins cette qualité, qui le rapprochait de l'indigo, n'était pas en mesure de contrebalancer les résultats variables qu'on obtenait dans les nuances, sans compter l'inconvénient que nous avons déjà cité. Nous passons sous silence l'application de la dianisidine à la production de nuances prunes. Par contre, nous citerons la méthode préconisée par les Farbwerke Hoechst pour l'obtention de bleus-verts, méthode à laquelle nous avons déjà fait allusion au début de ce travail.

Voici une formule qui donne de bons résultats.

Préparer le tissu en bain de naphtol n° 2 ou mieux encore avec le bain suivant I, spécialement destiné à la production de bleus ; sécher en hot-flue, puis imprimer la couleur suivante :

(*a*)
- 16,6 gr. dianisidine . . . . } dissoudre, puis ajouter
- 10 cc acide chlorhydrique 22° Bé. . . }
- 194 gr. eau bouillante . . . . }
- 280 gr. épaississant froid de farine
- 200 gr. glace.

(*b*)
- 30 gr. épaississant froid de farine
- 56 cc. solution de nitrite à $\frac{145}{1000}$
- 39 gr. glace.

(*c*)
- 30 gr. épaississant froid de farine
- 89 gr. eau de glace.
- 36 gr. chlorure de cuivre 40° Bé.

Introduire lentement, en remuant, la couleur à 0°-5° C. et, après 20 minutes, ajouter peu à peu le mélange (*c*). Si la couleur d'impression est abandonnée au repos à froid pendant 3-4 heures, elle n'en souffrira pas ; l'impression n'en sera que meilleure et plus lisse. Pour les bleus clairs à imprimer à côté de bleu foncé sur les préparations de naphtol, on augmentera la quantité d'acide chlorhydrique ; pour des coupures de la couleur mère à 1/2 ou 1/4 on ajoutera 3-6 cc. d'acide chlorhydrique à 22° Bé par litre. Les pièces imprimées en bleu seul ou en contenant beaucoup gagneront comme bleuté par un court vaporisage au Mather et Platt. On passe alors en bain de craie ou d'eau bouillante, et on savonne 20 minutes à 60° C. avec 2 grammes de savon par litre. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'addition de bichromate à la couleur d'impression la rend plus solide. De même, la présence simultanée d'acide chromique et de sel de cuivre dans le bain de développement donne des bleus plus verts.

L'épaississant à la farine, assez courant pour les couleurs diazoïques, se compose de la manière suivante :

- 2 400 gr. farine de blé . . . . }
- 2 500 gr. eau . . . . } faire bouillir
- 2 100 gr. d'acide acétique . . . . }
- 3 000 gr. d'eau d'adragante à $\frac{60}{1000}$ . . . . }

10 litres

C'est en 1893 que, simultanément, Hoechst et Bayer introduisirent le bleu de dianisidine à base de cuivre dans le commerce, les premier se basant sur les travaux de Bloch et Schwartz, les seconds sur le brevet de développement des benzoazurines à l'aide de sels de cuivre. Auparavant en 1892, Fischesser et Pokorny avaient préconisé l'obtention de bleu indigo sur fond d'acide β-oxynaphtoïque de P. F. 216 ; avec la dianisidine diazotée sans cuivre, l'acide fondant à 156° perd dans cette réaction de l'acide carbonique et fournit un mauvais violet fugace. (Nietzki

et Gintermann, *Ber*. XX, p. 1275). Le bleu à base d'acide β-oxynaphtoïque résiste assez bien à la lumière et au savon.

A cette même époque, Hoechst préconisait l'emploi de bleu de dianisidine à base de cuivre en présence d une couleur au chrome de jaune d'alizarine GG. (métanitraniline-azo-acide salicylique), et obtenait des nuances indigo certainement plus solides à la lumière que l'indigo même.

Malgré son manque de solidité à la sueur et aux acides organiques, le bleu de dianisidine cuivré est encore très employé aux Etats-Unis, où son application a fait l'objet de plusieurs brevets.

M. Rhodes (*Journ. Society dyers and colourists* 1898 p. 23-25) a indiqué l'obtention d'un nouvel article assez solide à base de dianisidine. Il prépare le tissu dans le bain de naphtol suivant :

250	grammes	β-naphtol ou naphtol D (Hoechst)
590	»	soude caustique 36°Tw.
1000	»	ricinoléate d'ammoniaque ou huile pour rouge turc
150	»	d'acétate de soude.
10 litres eau		

Sécher, imprimer la couleur. Dissoudre :

12,8 grammes dianisidine
200 » d'eau et
20 cc. d'acide chlorhydrique 36°Tw.

Diazoter lentement avec 50 cc. nitrite de soude à $\frac{145}{1000}$

Remuer vingt minutes, examiner au papier amidon en refrodissant avec 50 grammes de glace, aviver s'il y a assez de nitrite (coloration bleue) et ajouter la solution à :

36 grammes de chlorure de cuivre à 77°Tw.
574 » d'épaississant d'adragante à $\frac{65}{1000}$

Sécher. Comme coupures, employer :

Moyenne :
1 partie couleur-mère
3 parties d'adragante $\frac{50}{1000}$

Claire :
1 partie couleur-mère
8 parties d'adragante-amidon

A côté du bleu on imprime une couleur à base de paranitraniline diazotée. On développe par savonnage à 60°C. et lavage, et on sèche. Après cela, on mercerise ou l'on crèpe à la soude caustique d'après les méthodes ordinaires, on lave à l'acide dilué ; le bleu devient violet sale, et, l'on finit en convertissant par un bain bouillant de sulfate de cuivre (1-2 centigrammes par gallon d'eau), la couleur à base de dianisidine en bleu indigo très plein et le rouge en cachou.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir l'aspect soyeux, il suffit de merceriser sous tension ; en tout cas, les résultats obtenus ainsi sont bien meilleurs que si l'on mercerise avant le bain de naphtol.

Si l'on imprime d'abord une couleur à base de paranitraniline à laquelle on ajoute un agent de destruction du naphtol en excès, comme le persulfate d'ammoniaque ou le sulfate d'alumine, et qu'on y adapte, d'après ces données, un fond de bleu de dianisidine, on peut obtenir des articles cachou sur bleu très réussis.

M. Rhodes termine son travail en indiquant qu'à l'encontre des couleurs à base de cachou-cuivre, qui attaquent les râcles, les diazoïques en présence de cuivre se comportent d'une façon anormale et ne détériorent pas cet outillage. Il se pourrait donc, d'après cet auteur, que l'action, dans ce cas, soit due à un sel double diazoïque-cuivre.

M. Rhodes remarque également que le cuivre a disparu du bleu après mercerisage ; il en conclut que le rôle du cuivre n'est pas de se combiner au bleu même, mais qu'il s'agit là, comme l'indique M. Albert Scheurer, d'un phénomène physique. Il s'étend ensuite sur la question de l'influence de l'apprêt sur la solidité du bleu de dianisidine et autres à la lumière, influence qui peut avoir un grand intérêt, puisqu'elle altère profondément certains colorants.

Les effets rouges sur fond bleu ont été préconisés dans la combinaison rouge paranitraniline — bleu de dianisidine par Hoechst, qui indique l'emploi de persulfate d ammonium dans la couleur d'impression de la paranitraniline diazotée. afin de détruire le naphtol ; on évite ainsi les teintes intermédiaires que donnerait le bleu de dianisidine venant se poser à côté du dessin rouge. L'article en ques ion est un peu employé en Amérique, d'après M. Rhodes.

Toutefois, il y a toujours à craindre l'action du cuivre de la couleur dianisidine sur celle de paranitraniline. On a essayé, afin d'y obvier, des fonds dianisidine diazotés exempts de cuivre-acide-β-oxynaphtoïque de PF 216°, en combinant avec du rouge de paranitraniline-persulfate ; on obtient de cette manière des imitations de l'article indigo rongé en rouge.

L'étude de la dianisidine a également porté sur les noirs, et c'est sur eux qu'on avait fondé surtout beaucoup d'espérances. Le premier progrès dans cette direction fut réalisé par les Farbwerke Hoechst et la Cie Parisienne (1). En se basant sur le fait que l'article noir-rouge, préparé

(1) Brevet français, n° 260331 du $\frac{\text{26 juillet 1894}}{\text{3 décembre 1894}}$.

avec du noir d'aniline à développer d'abord, puis avec du rouge de paranitraniline produit par-dessus le noir, on a cherché à obvier à cet inconvénient, et on a proposé l'association d'une base contenant les éléments du violet avec une autre donnant du brun, du jaune ou de l'orangé. Dans un mélange pareil se trouve tout ce qu'il faut pour la préparation d'un noir. On pourra employer simultanément la dianisidine ou la diphénétidine et la tolidine, la benzidine ou la métanitraniline.

C'est ainsi que le mélange de 900 cc. de solution diazoïque de dianisidine à $\frac{68}{750}$, de 600 cc. de solution diazoïque de métanitraniline à $\frac{28}{750}$, 1 500 grammes d'épaississant et 150 grammes d'acétate de soude fournirait du noir corsé sur fond de naphtol. Nous ne pensons pas que le mélange avec la métanitraniline se prête bien à la teinture, les nitradiazoïques réagissant plus vite que les diazoïques simples.

Par contre, l'impression pourrait tirer parti de ce mélange.

Voici les formules préconisées à cet effet par Hoechst, qui a lancé cet article sous le nom de diazo-noir :

Pour tous ces noirs on imprime sur tissus foulardés en bain de β-naphtol n° 2 et séchés.

Couleur pour diazo-noir.

18	grammes	dianisidine	sont chauffés à 60°, puis on refroidit et on ajoute
7	»	d'acide sulfurique 66°Bé	
100	»	d'eau	
9	»	sulfate de benzidine en poudre	
100	»	d'eau froide	
48	cc	d'acide chlorhydrique à 22°Bé	

On refroidit à 0° (5° suffit) et on diazote lentement avec 128 cc. de solution de nitrite à 29 : 100 ; on étend ensuite à 500 cc. cette solution ; est épaissie avec

440 grammes d'épaississant de farine et
60 » d'acétate de soude cristallisé
1000

Imprimer, laver, savonner.

Le produit lancé par Hoechst sous la dénomination « diazo-noir solide » paraît rentrer dans cette catégorie ; on le traite comme les couleurs à base de cuivre ; il se peut, puisqu'on le prépare au cuivre, qu'il contienne de la paranitraniline virant au brun avec les sels métalliques indiqués et fournissant par suite le noir désiré. On l'emploie d'après la formule suivante :

Solution diazoïque :

42 grammes de sel pour diazo noir sont broyés avec
25 cc d'acide chlorhydrique à 22°Bé et
250 grammes d'eau. Introduire
125 » de glace ou d'eau froide lentement en agitant
70 cc. de nitrite à 290 : 1000

Porter à 500 cc. avec de l'eau froide.

Couleur :

500 cc. de solution diazoïque
380 grammes épaississant de farine
70 » chlorure de cuivre à 40°Bé
50 » acétate de soude cristallisé

N.-B. — Ces noirs se conservent bien et n'attaquent pas les râcles.

Un autre produit donnant des noirs sur β-naphtol; et qui rentre dans cette catégorie, est l'azotol C de la Manufacture lyonnaise et de Cassella. Ce produit, illustré par l'échantillon n° 5, s'emploie de la manière suivante :

Faire dissoudre :

250 grammes d'azotol C dans
1250 cc. d'eau chaude et
250 » d'acide chlorhydrique à 22°Bé. Laisser refroidir et
ajouter au mélange { 1,750 kilogramme de glace / 50 grammes nitrite de soude / 150 cc. d'eau.

Filtrer après vingt minutes sur toile et ajouter :

3 kilogrammes d'épaississant M et, avant l'emploi, une solution
de { 65 grammes acétate de soude dans / 200 » d'eau.

On imprime, on lave et on savonne comme d'ordinaire.

Si l'on veut obtenir l'article noir sur fond rouge, on passe avant lavage en solution diazoïque de paranitraniline, on lave à fond et l'on sèche.

Partant des résultats obtenus, on a cherché à produire des noirs dérivés d'amines simples ou plus complexes.

L'amine la moins complexe ayant donné des résultats dans ce sens est la paraminodiphénylamine, et le procédé a été breveté récemment par les Farbwerke Hoechst.

Nous n'avons encore rien vu en pratique qui justifie l'application de ce produit.

On a cherché ensuite dans la série des aminoazoïques, et, à cet effet, on a exploré un peu tous les produits utilisables dans ce groupe.

Le premier corps sur lequel on tombe est tout naturellement l'amidoazobenzine. Cette base donne sur naphtol des rouges bleuâtres, moins solides, il est vrai, que la paranitraniline, mais pouvant très bien servir dans certains cas, lorsqu'il s'agit de fixer simultanément du sel d'indigo Kalle par un passage en soude caustique forte qui ternit le rouge de paranitraniline (G. Ultrich, *Faerberzeitung*, 1895-96, p. 130). L'amidoazotoluène sert également dans ce sens, en donnant des effets plus bleuâtres. Mais les types les plus intéressants de cette catégorie sont les bases donnant du noir, comme les amidochrysoïdines, brevetées par Kinzlberger et Cie dans leur emploi à l'état diazoïque sur β-naphtol. Les amido-chrysoïdines dérivent de la formule générale

$$H^2Az - C_6H_3 - Az = Az - C_6H_3(AzH^2) - AzH^2$$

Ces produits diazotés (peut-être tétrazotés) donnent des noirs assez intéressants connus dans le commerce sous les noms de Eisschwarz, ou noir à la glace. MM. Kinzlberger et Cie préconisent surtout leur emploi à l'état d'oxalates assez stables. On a étendu le cycle des recherches, et Bayer et Cie ont breveté l'application de l'amidobenzène-azo-α-naphtylamine, de ses homologues, de la diamido-α-amidoazonaphtaline, des dérivés correspondants aminonaphtoliques et de leurs éthers correspondants. (Brevet allemand n° 84289). Le tissu est foulardé en bain de β-naphtol, de soude caustique, de sulforicinate d'ammoniaque, d'adragante et d'acétate de soude, comme pour les noirs diazoïques ; puis on imprime avec la couleur suivante :

41 grammes de paramidobenzolazo-α-naphtylamine;
10 » d'acide chlorhydrique à 22°Bé et
11 » d'eau, puis on ajoute
2 » d'acide chlorhydrique à 22°Bé et lentement
29 cc. de solution de nitrite à 145 : 1000.

Cette solution est mélangée avec :

4,5 cc. de chlorure de cuivre à 40°Bé et
118 grammes d'épaississant d'amidon-adragante

On obtient ainsi, à la manière ordinaire, des teintes noires acceptables qu'on peut nuancer avec de la dianisidine diazotée pour les avoir bleuâtres.

Parmi les amines plus compliquées, il y a encore la fuchsine, qui fournit des effets rouges-grenats à la diazotation suivie d'application sur β-naphtol. Ce fait est intéressant, puisque par un simple rougeage en présence de tannin, il permet l'obtention de dessins roses sur fond plus foncé.

Quant à l'utilisation des safranines diazotées sur fibre pour l'obtention de bleus, ceux-ci sont trop basiques et, par conséquent, trop solubles pour être employés. (Voir le travail de l'auteur, *Moniteur* 1898, p. 327 et 401).

Nous arrivons maintenant aux sels diazoïques mis en vente sous la désignation « stables ».

Afin de rendre la diazotation plus facile, les fabriques allemandes avaient mis dans le commerce des pâtes de paranitraniline et de nitrite, permettant de diazoter en versant dans l'eau acidulée. Il en est ainsi du développateur pour benzonitrol Bayer.

Le manque de stabilité, les difficultés de conservation des couleurs diazoïques, enfin les ennuis qui caractérisent leur préparation, ont suscité les recherches dans le but de préparer des corps diazoïques « stables ».

En premier lieu, la Badische [1] découvrit que les sels de diazoïques aromatiques, sous l'influence d'alcalis très caustiques, se transforment en ce que les inventeurs appelaient « sels de nitrosamines » auxquels ils assignèrent le schéma symbolique :

$$R - Az \begin{cases} AzO \\ Na \end{cases}$$

reconnu plus tard comme devant se modifier, selon les travaux de Bamberger, en isodiazotate, c'est-à-dire

$$R - Az = Az - ONa,$$

le diazoïque normal primitif étant donné par la formule

$$R - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{}{Az}} \equiv Az$$

(1) Brevet franç. n° 234029, Badische.

Plus le diazoïque à transformer contient de groupes électronégatifs, plus facile sera sa transposition. Pour certains diazoïques, comme par exemple, la β diazonaphtaline, la température nécessaire sera bien plus élevée que pour la paranitraniline diazotée. Bayer a breveté la transposition des diazoazoïques, qui ressemble à celle des nitrodiazoïques (1).

L'application de nitrosamine, produit typique commercial dérivé de la paranitraniline, et désigné sous le nom de rouge nitrosamine, se fait en appliquant un mélange du naphtolate alcalin et de nitrosamine, soit en teinture, soit épaissi en impression, puis mettant au développement à l'air ; celui-ci agissant par son acide carbonique, met le diazoïque en état de réagir. On se sert surtout des propriétés des nitrosamines pour réserver le noir d'aniline-vapeur en présence d'oxyde de zinc et de nitrate de potasse qui avive le rouge. L'oxyde de zinc réserve le noir d'aniline plaqué, et il se forme aux places imprimées avec le mélange indiqué de nitrosamine des dessins rouges sous fond noir. (*Textile Manufacturer.*)

Peu de temps après l'apparition du rouge nitrosamine, le seul sel diazoïque stable existant alors, Feer et la Fabrique de Thann et Mulhouse (2) brevetaient l'obtention de sels diazoïques stables, préparant les sels diazoïques des acides carboxyliques, sulfoniques ou disulfoniques et nitrosulfoniques de la série aromatique, etc. Pratiquement, ces sels diazoïques, qui sont bien solubles, se trouvent dans le commerce à l'état de sels de l'acide paranitrotoluèneorthosulfonique, et plus récemment à l'état de sels de l'acide naphtaline disulfonique brut (mélange des dérivés 2 : 7 et 2 : 6) qui sont bien plus solubles et se séparent de leur solution par le sel marin. On les vend sous les noms de grenat, puce, loutre, rouge (dérivé de la β-naphtylamine) et bleu naphtol. On les emploie en présence d'acétate de soude, à raison d'une concentration moyenne de 80 grammes par litre.

La mise en vente de ces produits souleva une nuée de brevets, analogues à celui de Feer.

M. Feer, dans son invention, s'était inspiré du fait que les résidus sulfoniques des produits intermédiaires de l'action d'un tétrazoïque sur une molécule d'un acide sulfonique hydroxylé ou amidé de la série aromatique salifie le second groupe diazoïque libre en donnant un produit insoluble ou peu soluble en présence d'un second groupe sulfo (voir formule ci-contre).

OH, SO^3 —
C^6H^4 — Az^2 — [noyau naphtalénique]
OH, SO^3H
C^6H^4 — Az ≡ Az —

Quant aux diazosulfonates, ils ne copulent qu'en présence de lumière avec les naphtols, et présentent donc un intérêt secondaire.

Leur formule générique est

$$R — Az^2 — SO^3Na$$

Les chlorozincates, déjà décrits par Feer dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, (tome 60, année 1889, séance du 27 novembre, p. 307 et suivantes), furent brevetés à nouveau par Sunder (3) et mis en vente par les maisons Wacker et Schmitt à Mulhouse sous les noms de bleu de Mulhouse, etc., et par Blaesch à Moscou en 1894. (V. *Faerberzeitung*, 1897, mars) Peu de temps après, Hoechst brevetait la préparation des chlorozincates (4) et des chlorostannates des tétrazoïques et des diazoïques ; ce brevet manquait de nouveauté, en raison de la publication antérieure des propriétés de ces corps par Feer. (V. remarque ci-dessus).

Les fruits de ce brevet de Hoechst furent le noir azophor, dérivant sans doute d'un mélange de dianisidine et de tolidine, et le bleu azophor (dianisidine). Ces corps s'emploient comme les diazoïques, et se distinguent par la stabilité des couleurs d'impression.

L'action stabilisante du chlorure de zinc sur les diazoïques (surtout ceux d'α, de β-naphtylamine, de paranitraniline et de dianisidine), a fait récemment l'objet d'une publication de Smirnoff et Rosenthal. Disons encore que les nitrates diazoïques sont bien stables et répondent aux exigences de l'impression ; il suffit d'ajouter à la solution de couleur diazoïque du nitrate de soude en poudre.

Les Farbenfabriken vorm. Fred. Bayer ont breveté la préparation de sels diazoïques stables, contenant comme agents salifiants des acides β-naphtolsulfoniques avec un groupe sulfo en position (3) et dérivant par conséquent de l'acide :

SO^3H, OH, HO^3S — [noyau naphtalénique]

Un brevet bien intéressant est celui de Hoechst (5). Il se base sur le fait qu'une solution sulfurique de paranitraniline diazotée peut être évaporée dans le vide à 45°C. sans se décomposer.

(1) Brevet franç. n° 238688. Bayer.
(2) Brevet franç. n° 240404 $\frac{\text{30 juillet 1894}}{\text{5 décembre 1894}}$.
(3) *Moniteur Scientifique*, Revue Ehrmann, avril et juillet 1898.
(4) *Faerberzeitung*, 1895, 1896, p. 284.
(5) Brevet franç. 268262.

Afin d'éviter l'obtention d'un produit explosible, on opère en présence d'un sel inerte comme le sulfate d'aluminium. Le produit qui en résulte se trouve dans le commerce sous la désignation d'azophor PN et remplace la paranitraniline diazotée dans beaucoup de cas

La Manufacture lyonnaise a imité ce procédé d'une façon ingénieuse. Elle diazote la paranitraniline en solution sulfurique avec de l'acide nitreux gazeux, et transforme à froid l'excès d'acide sulfurique en bisulfate inerte par addition de sulfate de soude anhydre. On obtient ainsi immédiatement un produit anhydre, le nitrozol C. Ce nitrozol C est employé d'après la formule suivante :

Bain de préparation contenant :

22,5 grammes de β-naphtol et
2.5 » de sel pour nuançage (Manufacture Lyon. et Cassella)
par litre

Bain de développement :

80 grammes de nitrazol à dissoudre avec
40 cc. de soude caustique à 20°Bé
35 grammes acétate de soude
95 » d'eau
pour 1 litre.

Nous croyons que l'addition de soude caustique en bain de développement constitue une erreur, étant donné l'action destructive de cet agent sur les diazoïques. Aussi est-il préférable de la remplacer par du carbonate de soude. Pour l'impression, employer la formule ci-dessus, en complétant le litre avec de l'épaississant fariné.

L'azophor PN s'emploie d'une manière analogue.

L'Actien Gesellschaft de Berlin, de son côté, remplace dans le procédé de Hoechst le sulfate d'aluminium par de la terre d'infusoires.

D'autre part, Hoechst revendique la propriété des chlorozincates et des chlorostannates précipités simultanément avec de la gelée d'alumine, de l'hydroxyde de zinc, etc.

Gassmann et la Société de Pantin (1), préparent un mélange intime du diazoïque avec du kaolin ou une autre matière inerte, et précipitent finalement par du chlorure de zinc, du chlorure stannique, etc. Les produits obtenus ainsi sont les azogènes R (rouge), B (bleu), G (grenat), L (loutre) et P (puce) destinés spécialement à l'impression ; dans ce but, on les délaye à raison de 2-5 % de la couleur à obtenir avec 3 à 5 fois leur poids d'eau, on ajoute de l'acétate de soude et on imprime comme une autre couleur diazoïque. Les couleurs d'impression se conservent bien.

Enfin on a préconisé l'emploi de sulfocyanates et de thiosulfates diazoïques.

Tous ces sels diazoïques ne remplissent leur but que dans une mesure limitée, car aucun d'eux n'est absolument stable, et l'avenir sera au procédé qui permettra la préparation du diazo et la copulation dans la même opération.

Réserves et rongeants sur les couleurs naphtol.

Les réserves et les rongeants sur ces couleurs dépendent de la propriété des azoïques en question de se scinder avec les réducteurs. On les réalise soit en empêchant la formation de l'azoïque avant passage en diazo, soit en le réduisant après développement. Nos lecteurs connaissant tous les réserves usuelles ; nous en donnerons quelques-unes à titre de mémoire. Hoechst recommande la réserve blanche suivante :

(*a*) 600 grammes Leiogomme 1 : 1
230 » sel d'étain
170 » rhodanate d'ammonium.

La Clayton Aniline Cy donne la série des formules suivantes :

(1) 9 kilogrammes pâte d'amidon à 14 : 100 ; mélanger à froid avec
10 litres solution de bisulfite de soude à 39°Bé.

(2) 10 kilogrammes acide tartrique finement pulvérisé dissous à chaud dans
10 litres d'eau gommée à 25 % ; on y ajoute
12 kilogrammes de dextrine et à froid
12 » chlorure d'étain.

(3) 6 kilogrammes dextrine
10 litres d'une solution de sulfite de potasse à 45°Bé à chaud.

Pour le brun de paranitraniline, on recommande la formule (3) ; pour des réserves colorées à couleurs basiques la formule (2).

En vue d'obtenir des réserves blanches convenables (avec la formule *a*) sous orangé de nitrotoluidine, on imprime la réserve blanche sur le fond naphtol, on développe, puis on expose les pièces à l'action énergique d'une pomme d'arrosoir ; on passe ensuite dans une cuve contenant 5 litres d'acide sulfurique à 66° Bé, on lave au clapot, on acidule au boyau dans

(1) *Moniteur Scientifique*, 1898, brevets.

1 000 litres d'eau et 20 litres d'acide chlorhydrique à 22° Bé, à raison de six pièces de 120 mètres (en passant à froid) en vingt minutes. Ce bain peut servir à plusieurs opérations en le remontant avec un peu d'acide. Bien laver savonner avec 2 grammes de savon par litre, vingt minutes à 60°C., laver encore une fois et sécher.

Pour les réserves colorées, on se sert soit de colorants au chrome ou au fer avec réserve bisulfitique en présence des mordants appropriés, (tel est le cas de la céruléine, de la gallocyanine, de la phénocyanine et des noirs réserve à l'extrait de campêche, qui se fixent par vaporisage après développement), soit de réserves mécaniques à base de couleurs minérales en présence d'albumine, soit de réserves faites avec des couleurs basiques, résistant au sel d'étain avec lequel il faut les employer.

Les colorants qui se comportent le plus régulièrement sous ce rapport sont les dérivés basiques du triphénylméthane. Beaucoup d'autres, réduits avec le sel d'étain, fournissent des leucobases se réoxydant difficilement. L'échantillon n° 4, dû à l'obligeance des Farbwerke Hoechst, a été préparé en β-naphtol et séché ; puis on y a imprimé les réserves jaunes et vertes suivantes :

Réserve jaune :

37 grammes d'auramine concentrée
20 » tannin
150 » sel d'étain
pour 1 kilogramme de couleur

Réserve verte :

30 grammes d'auramine concentrée
7,5 » vert brillant en crist. extra
90 » tannin
150 » sel d'étain
pour 1 kilogramme de couleur

On peut fixer finalement par un passage en émétique.

Nous rappellerons encore le travail de M. Romann à ce sujet (v. *Moniteur*, 1898, p. 150).

On imprime assez souvent des dessins noirs d'aniline sur fond naphtol fini, comme le montre l'échantillon n° 2. D'autre part, le noir réduit à base de campêche donne des réserves acceptables.

Ulrich a proposé l'application du sel d'indigo Kalle comme réserve-indigo sous couleurs azoïques. Le sel d'indigo Kalle est la combinaison bisulfitique de la cétone orthonitrophénylméthyl-lactique (formule ci-contre)

$$C_6H_4\begin{cases} C{<}^{H - CH^2 - CO - CH^3}_{OH} \\ AzO^2 \end{cases}$$

obtenue par E. Fischer en bisulfitant le produit de la réaction de l'orthonitrobenzaldéhyde sur l'acétone.

La méthode préconisée donne de bonnes imitations de l'article Schlieper et Baum. Sachant que le sel d'indigo se développe sous l'influence de la soude caustique, il fallait le combiner avec une couleur azoïque résistant à cet agent. Les grenats et rouges de naphtylamine, d'amido azobenzine et d'amido azotoluène jouissent de cette propriété, tandis que le rouge de paranitraniline est converti par l'alcali caustique en un rouge brun, sans éclat. On prépare le tissu en β-naphtolate alcalin ne contenant pas d'excès de soude caustique, on sèche rapidement à 60°, puis on imprime la couleur :

7 litres épaississant amidon adragante
250 grammes sel d'indigo
1250 cc. de bisulfite de soude à 38°Bé et
1000 » d'eau

On imprime par dessus la seconde couleur :

6,4 litres épaississant
2,5 » dissolution diazotée d'une des amines indiquées
300 grammes d'acétate de soude (à ajouter avant l'impression).

Après impression, on sèche à température moyenne et on passe en soude caustique à 12°Bé à 50°C.; on lave, on acidule et on rehausse l'éclat de l'indigo et de l'azoïque produits (car c'est l'indigo en substance qu'on obtient) par un savonnage subséquent.

Afin d'obtenir des réserves indigo sous couleurs azoïques, J. Brandt ajoute du glucose au bain de naphtol, et il imprime sur les pièces ainsi préparées une réserve à base d'indigo (v. *Moniteur*, 1898, p. 456).

Rongeants.

Pendant bien longtemps, on n'avait pas réussi à ronger les couleurs au naphtol ; cest dans ces derniers temps que, grâce aux travaux de M. Henri Schmidt, on y est parvenu. Au début, on a essayé, sans succès, d'appliquer les rongeants pour couleurs directes sur les couleurs azoïques finies. Hoechst avait bien préconisé une méthode de rongeage du bleu de dianisidine, en se basant sur la métamorphose du noyau naphtalique par les oxydants. On imprime sur bleu fini un rongeant blanc composé d'acides tartrique et acétique et on passe en hypochlorite.

Le rongeant se compose de la couleur suivante :

850 grammes épaississant d'amidon
150 » d'acide tartrique
1000 »

L'épaississant d'amidon contient :

2400 grammes d'amidon de blé
6600 cc. d'eau
2000 grammes d'acide acétique 8°Bé
11000 »

Imprimer, sécher soigneusement et passer pendant une minute 1/4 dans une cuve contenant un bain *filtré* de :

10 litres de solution de chlorure de chaux à 15°Bé
5 » eau
1,5 kg. carbonate de soude calciné

Exprimer, rincer à l'eau chaude et savonner.

Les difficultés qu'on éprouvait à ronger les couleurs naphtol par les réducteurs tenaient en partie à l'insolubilité de ces colorants. Sachant que ces pigments sont solubles dans l'acétine (glycérine di et triacétylée), dans les éthers citrique, tartrique, glycéryltartrique, glycéryllévulique, les chlorhydrines et acétochlorhydrines glycériques, les acides éthyltartrique, lévulique, etc. H. Schmidt et les Farbwerke Hoechst préconisent l'emploi simultané d'un réducteur et d'un dissolvant. L'azorongeant de Hoechst est un mélange de citrate d'ammoniaque, d'acétate de soude, de sel d'étain et d'acétine. Pour des enluminages colorés, on y ajoute un colorant au chrome tel que la gallocyanine pour le violet, la phénocyanine pour le bleu vert, l'extrait de graines de Perse pour le jaune, un mélange de graines de Perse et de phénocyanine pour le vert, en présence d'acétate de chrome ; pour noir, c'est de l'extrait de campêche au fer qu'on y associe. Aussi, les différents azorongeants colorés sont-ils des mélanges de l'azorongeant blanc avec l'un des colorants précités selon la couleur.

On peut également associer à ces rongeants des couleurs au tannin, comme l'héliotrope au tannin, les bleus méthylène nouveaux N et R, la thioflavine T, la phosphine, les safranines, la rhodamine, le violet de méthyle, l'indazine, le vert solide cristallisé, le vert brillant cristallisé, les bleus Victoria et de nuit, l'auramine. Toutefois, la netteté des fonds rouges obtenus avec ces enlevages colorés laisse à désirer (*Faerberzeitung*), 1898, p. 107. Les Farbwerke ont mis en vente à cet effet les azorongeants PN blanc, jaune et bleu et l'azorongeant PPN, et préconisent leur emploi sur les couleurs azoïques au β-naphtol dérivées de la paranitraniline, de l'azophor PN, de la métanitraniline, de la nitrophénétidine, de la β-naphtylamine, de l'amidoazobenzine et de la base d'azo noir O.

Les couleurs tétrazoïques de la dianisidine au β-naphtol ne rendent avec ses rongeants que des nuances claires ; tandis que sur fond naphtol D, les tons foncés se prêtent à ce genre.

Pour ronger de cette manière, on imprime les rongeants convenablement épaissis, on vaporise un moment et on passe ensuite par un bain faiblement acidulé (acide chlorhydrique à 1-2°Bé), on lave et on sèche. La durée du vaporisage, variant suivant l'appareil, est de 5 à 10 minutes, 15 minutes dans le petit Mather-Platt, après étendage suffisant dans les chambres chaudes. Afin d'éviter la corrosion du tissu, et pour obtenir des effets nets, bien sécher avant vaporisage. Le bain de 1 à 1 minute 1/2 qui suit supprime les auréoles noires qui se forment souvent lorsqu'on n'a pas acidulé, et régénère la beauté primitive du rouge. La formation de ces auréoles s'explique avec le rouge de paranitraniline de la manière suivante :

$$O^2Az-C_6H_4-Az^2-C_{10}H_6(OH) + 10H = H^2Az-C_6H_4-AzH^2 + H^2Az-C_{10}H_6(OH)$$

Paraphénylène-diamine — Orthoamido-β-naphtol

Les deux corps qui en résultent, sous l'influence oxydante de l'air, forment une oxyindamine bleu-noir :

$$H^2Az-C_6H_4-AzH^2 + C_{10}H_6(AzH^2)(HO) + 2O = H^2Az-C_6H_4-Az=C_{10}H_5(=AzH)(OH)$$

qui est insoluble.

Pour les dessins exclusivement blancs, un passage en chlore acidulé à 1°Bé en remplacement de l'avivage est recommandable ; le rouge s'avive notablement, et, d'autre part, l'oxydation convertit l'oxyde d'étain sur fibre en oxyde stannique qui ne jaunit pas sous l'influence de l'hydrogène sulfuré de l'atmosphère.

Les rongeages colorés se font en procédant par mélange des couleurs suivantes :
Couleurs rongeant blanc : (V. l'échantillon n° 2).

Formule actuelle :		*Formule primitive* :
50 grammes amidon de blé	et	40 grammes amidon de blé
30 grammes british-gum		20 grammes british-gum
1000 grammes blanc rongeant PN		1000 grammes rongeant pour blanc

On délaye l'amidon finement pulvérisé avec une partie de l'azorongeant, en remuant bien, et la british-gum avec une autre partie ; on fait bouillir au bain-marie dans un récipient en terre ou en étain ; on remue jusqu'à refroidissement et on tamise.

Rongeant pour jaune :

50 grammes amidon de blé finement pulvérisé
30 grammes british-gum en poudre
1000 grammes rongeant pour jaune PN

Rongeant pour bleu :

50 grammes amidon de blé finement pulvérisé
30 grammes british gum
1000 grammes rongeant pour bleu PN ou PN

Rongeant pour vert :

50 grammes amidon de blé finement pulvérisé
30 grammes british gum en poudre
800 grammes rongeant pour jaune PN
200 grammes rongeant pour bleu PN

Pour obtenir plus de vivacité, on peut ajouter à la couleur 2-3 grammes de bleu méthylène ou de vert brillant par litre de rongeant.

Les principaux avantages de ce procédé sont de fournir des dessins propres sur rouge de paranitraline bleuâtre à l'huile, (les réserves empêchant l'emploi de celle-ci et donnant par conséquent des rouges criards jaunâtre), puis la possibilité d'obtenir l'imitation Schlieper–Baun (indigo sur rouge-turc) d'une solidité suffisante, puis enfin et surtout l'avantage de produire un bel article enlevage blanc-noir d'aniline sur fond rouge, le noir-réserve convenable étant fort difficile à préparer par l'ancien procédé de réserve. Afin d'atteindre ce dernier but, on choisit de préférence un bon noir d'aniline d'oxydation au vanadium, se développant en chambre (voir l'échantillon n° 2). Jusqu'à présent on a constaté qu'un passage de 5-8 minutes dans le petit vaporisateur Mather et Platt était le meilleur mode opératoire pour un rouge ordinaire de paranitraniline à 22–25 grammes de β-naphtol par litre de préparation Lorsqu'on a imprimé simultanément du noir d'aniline, on porte d'abord à l'oxydation à 35-40°C pendant une nuit (c'est à-dire avec 4–5° de différenee entre le thermomètre humide et le thermomètre sec), opération qui permet déjà un commencement de rongeage du rouge. Le vaporisage doit se faire à 99°C, c'est-à-dire à la température la plus élevée qu'on puisse atteindre dans l'appareil en question, et autant que possible à l'abri des vapeurs arides. Eviter donc autant que possible de passer les pièces dans une atmosphère ayant été en contact avec des noirs d'aniline-vapeur et des rongés au chlorate sur indigo.

Dans le traitement subséquent, enlever autant que possible l'étain. Pour le blanc, seuls l'acidage et le chlorage rendent les services nécessaires.

Par contre, pour l'article blanc et noir ou bleu, opérer comme suit :

Passer la marchandise vaporisée au large par un système de cuves à rouleaux dans les bains suivants :

1e cuve : 35 grammes acide chlorhydrique à 20°Bé par litre à 60°C, 1/2 minute. Exprimer.
2e » : eau froide ; système de pulvérisation. Exprimer.
3e » : bain chaud de chrome dilué 3 grammes bichromate et 35 grammes acide chlorhydrique à 20°Bé par litre, 1/2 minute.
4e » : 35 grammes acide chlorhydrique à 20°Bé par litre à 60°C 1/2-1 minute. Bien laver et sécher.

L'opération 4 doit être menée soigneusement, sans quoi l'oxyde de chrome restant donnerait un reflet verdâtre au blanc ; cet acidage peut se faire également au boyau.

Les genres polycolorés, contenant du jaune et du vert, ne sont ni chlorés ni chromés ; un bain d'émétique donne les meilleurs résultats pour cet article. On finit, dans ce cas, par un bon lavage à la rivière pour précipiter l'oxydation du bleu et du vert. Ceux-ci se réduisent sous l'influence du sel d'étain au vaporisage, en lencobases qui se recolorent ensuite au lavage et au séchage ; cette dernière opération se fait sur tambour.

Plusieurs publications de M. Henri Schmidt dans la « Faerberzeitung » ont documenté sa belle découverte.

Peu de temps après, Volff brevetait l'application du sulfocyanate stanneux comme enlevage sur rouge de paranitraniline. Le brevet allemand ne donnait toutefois qu'un blanc très jaunâtre. dû à la formation de sulfure stanneux jaune, difficile à enlever.

Ce genre avait du reste été pratiqué quelque temps avant la demande de brevet Wolff à la Stamperia Torre-Pellire ; l'auteur en avait eu connaissance par M. le Dr B. Rossi.

D'autre part, MM. Schlaeppfer-Werner et Cie à Salerno, ont revendiqué dans un brevet l'application du glucose en solution alcaline et en présence d'acétine ou d'un autre dissolvant capable

de dissoudre le rouge de paranitraniline. A en croire la *Oesterreich's Wollen-Leinen-Industrie* ce procédé, d'après la description du brevet, ne fournirait pas de *blanc*. A cet effet, on foularde les pièces teintes en glucose, comme pour la production de l'article Schlieper et Baun, puis on imprime un rongeant énergique contenant du glucose, de la glycérine ou du phénol et un épaississant On sèche, on imprime, on acidule, on lave et on savonne. On se passe de la préparation en glucose, dans le cas où l'on imprime avec une gravure profonde ou à l'aide de la perrotine. Ce même brevet prétend obtenir simultanément du bleu, du jaune et du noir en associant à la couleur enlevage de l'indigo, de la litharge et un colorant susceptible de fournir du noir au chromatage ultérieur.

Un procédé qui mérite vraiment de l'intérêt est celui préconisé par Cassella et la Manufacture Lyonnaise. Il consiste à imprimer un rongeant à base de sel d'étain, d'acétate d'ammoniaque et d'acide citrique sur rouge paranitraniline, *sans aucun dissolvant*. D'après les données de la Manufacture Lyonnaise, ce rongeant n'attaque pas la fibre. Voici sa préparation :

Rongeant :

200	grammes	amidon. Faire bouillir avec
1 100	grammes	d'acétate d'ammoniaque à 11°Bé, refroidir et ajouter
830	»	sel d'étain et
100	»	d'acide citrique.
2 230	grammes	

Enlevage blanc PC. — Mélanger :

585	grammes	rongeant
320	»	sel d'étain et
200	»	eau de gomme 1:1
1 105	grammes	

Imprimer, vaporiser 5 minutes ou passer 2 fois au petit Mather et Platt, aviver en acide chlorhydrique à 1/4° Bé, laver et savonner.

Enlevages colorés :

32	grammes	colorant dissous dans
120	cc.	acide acétique 7 1/2°Bé. Chauffer avec
60	grammes	solution de gomme 1:1. Après refroidissement ajouter
60	»	solution de tannin A
500	»	rongeant PC
772	grammes	

Solution de tannin A. — Dissoudre :

1	partie	tannin dans
1	»	acide acétique
1	»	glycérine

Les colorants utilisables et recommandés à cet effet sont les suivants :

Thioflavine T — Phosphine II — Héliotrope au tannin, Safranine GG. S — Rose B — Violet de méthyle BB 72 — Bleu méthylène nouveau N et R — Indazine M — Vert solide en cristaux O — Vert en cristaux — Extra-bleu Victoria ; donc, en général, les dérivés du triphénylméthane et de la déhydrothiotoluidine.

On imprime le rougeant coloré, on vaporise comme pour l'enlevage blanc, et on termine par un passage en sel d'antimoine (émétique, etc.) à 10 grammes par litre, on lave et on savonne. Ce rongeant, comme celui de Hoechst, s'applique tant au rouge de paranitraniline qu'aux nuances obtenues sur amidonaphtol ou sur des mélanges genre Dosne.

Ce procédé est critiqué dans la *Faerberzeitung* 1898, p. 107, au point de vue de la présence excessive de sel d'étain dans la couleur et au point de vue de l'emploi d'acide citrique et d'acétate d'ammonium qui, d'après l'auteur de l'article précité, n'est qu'uue variante du procédé de Henri Schmidt, lequel préconise l'acétate d'ammoniaque et le citrate alcalin. Le même auteur dit aussi que le procédé Hoechst ronge plus rapidement, et que les coloris rongés à base de couleurs au tannin sont moins propres que ceux obtenus avec les « azorongeants » de Hoechst.

Le rongeage avec une couleur à sel d'étain sans dissolvant présente certes un grand intérêt, et, d'autre part, les rongeants à couleurs basiques ont été employés avec succès sur couleurs directes. Il faut conclure de ce fait que les effets à obtenir peuvent être menés à un certain degré de perfection, si l'on y donne un peu d'attention. Nous ne voulons pas discuter la supériorité du procédé Schmidt ; mais la présence d'un dissolvant rend des services très appréciables.

J'ai moi-même obtenu de bons effets avec un rongeant sel d'étain — acétate et citrate d'ammoniaque, en présence de phénol. La couleur ronge même plus rapidement que l'azorongeant.

Un procédé très répandu consiste à plaquer des impressions couleurs naphtol avec des colorants directs. (Voir échantillon n° 5 de la planche II).

Ayant parcouru la génèse des couleurs azoïques sur fibre, nous donnerons une série de brevets anglais qui marquent l'avénement de ces couleurs, afin de permettre à nos lecteurs la discussion des priorités et de les guider dans l'historique de cette question.

A. D. 1880, 28th October. N° 4400. Obtaining Colours on Cotton, etc.

LETTERS PATENT to Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York. Manufacturing Chemists, for an Invention of « Improvements in Obtaining Various Colours on Cotton and other Textile Fibres ».

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Thomas Holliday at the Office of the Commissioners of Patents on the 28th October 1880.

Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists. « Improvements in Obtaining Various Colours on Cotton and other Textile Fibres ».

In the Provisional Specification of an application for Letters Patent bearing date the 6th day of July last past, made by myself and Robert Holliday, a process was described of impregnating cotton or other textile fibre with napthol and a diazocompound, and we stated therein that we employed for the purpose alpha or beta napthol and a diazo-compound, and we proposed to employ the diazo and diazo-azo-compounds prepared or produced from aniline, toluidine, xylidine, and napthylamine and I have since discovered that I can effect the production on the fibre direct of azo-colors by the action of the phenols, such as alpha or beta napthol, phenol, cresol and others upon the diazo compounds produced from amines, which are obtained by the introduction of ethyl or methyl into aniline, toluidine, and xylidine or upon the diazo-compounds of the monatomic phenols of the series of the benzol, or upon the diazo-compounds of the ethers of the said phenols, produced by the combination of ethyl or methyl with the said phenols, or upon the diazo-compounds of the napthols and their ethers produced by the combination of ethyl or methyl, or upon diazo-compounds obtained from phtalamine.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent filed by the said Thomas Holliday in the Great Seal Patent Office on the 26th April 1881.

Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists. « Improvements in Obtaining Various Colours on Cotton and other Textile Fibre ».

In the Specification of Letters Patent bearing date the 6th day of July last past granted to myself and Robert Holliday, a process was described of impregnating cotton or other textile fibre with naphtol and a diazo compound, and we staded therein that we employed for the purpose alpha or beta napthol and a diazo compound, and we proposed to employ the diazo and diazo-azo compounds prepared or produced from aniline, toluidine, xylidine, and napthylamine, and I have since discovered that I can effect the production on the fibre direct of azo colours by the action of the phenols, such as alpha or beta napthol, phenol, cresol, and others upon the diazo compounds produced from amines, which are obtained by the introduction of ethyl or methyl into aniline, toluidine, and xylidine, or upon the diazo compounds of the monatomic phenols of the series of the benzols, or upon the diazo compounds of the ethers of the said phenols produced by the combination of ethyl or methyl with the said phenols or upon the diazo compounds of the napthols and their ethers produced by the combination of ethyl or methyl, or upon diazo compounds obtained from phtalamine.

In the application of these matters on the fibre I find it convenient to adopt such relative proportions of them as will give about their relative chemical equivalents at the moment of the developpement of the colour by the action of an alkali, which alkali should be present in equivalent proportion to or excess of the acid that may be contained in the diazo compound.

A good result may be obtained when the proportion of the phenol on the fibre to such fibre is two parts of phenol to 100 parts of fibre, but these relations admit of considerable variation, and the diazo compound and the alkali are in relative equivalent proportion as already stated.

The character or property of the colour will vary with the proportion or mixture of the phenols or diazo compounds employed.

Having thus described my Invention and means which I adopt in carrying the same into effect. I would have it understood that what I claim is, the obtaining varicus colours on cotton and other textile fibre by impregnating the said fibre with phenols and diazo compounds so as to produce azo colour directly in or upon the fibre in manner substantially as described.

In witness whereof, I, the said Thomas Holliday, have hereunto set my hand and seal, this Fourteenth day of March, One thousand eight hundred and eighty one.

THO

THOS. HOLLYDAY (L.S.).

A. D. 1881, 14th April. N° 1637. Obtaining colouring Matters for colouring Cotton, etc.

LETTERS PATENT to Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists, for an Invention of « Improvements in Obtaining Colouring Matters for Use in Colouring Cotton and other Textile Fibres ».

PROVISIONAL SPECIFICATION left by the said Thomas Holliday at the Office of the Commissioners of Patents on the 14th April 1881.

Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists. « Improvements in Obtaining Colouring Matters for Use in Colouring Cotton and other Textile Fibres ».

The improvements relate to the employment of the coal tar colour, known in commerce as saffranine, and which colour I treat with nitrous acid, and combine the product with alpha or beta napthol or mixtures thereof, and which combination may be made in the presence of the fibre.

SPECIFICATION in pursuance of the conditions of the Letters Patent filed by the said Thomas Holliday in the Great Seal Patent Office on the 13th October 1881.

Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists. « Improvements in Obtaining Colouring Matters for Use in Colouring Cotton and other Textile Fibres ».

The improvements relate to the employment of the coal tar colour, known in commerce as saffranine, and which colour I treat with nitrous acid, and combine the product with alpha or beta napthol or mixtures thereof, and which combination may be made in the presence of the fibre.

As an example for carrying out these improvements I prepare first a solution of, say, 2 parts of napthol, 1 part of caustic soda, and 100 parts of water.

Secondly. A solution composed of 1 part saffranine in 1000 parts of water, with 2 parts of muriatic acid, 22 degrees Baumé ; to this latter solution add 10 parts of nitrite of soda solution, 30 degrees Baumé

I dot not however confine myself to this means of azotizing, as other methods may be adopted.

By mixing these respective solutions the colouring matter will be precipitated.

I prefer in mixing these solutions to add the second to the first, but this may be varied.

The combination of the solutions in the presence of the fibre may be effected by first impregnating the fibre with the first mentioned solution, and then with the second solution, and finally with an alkali so as to fully develope the colour.

The order of the impregnations, as well as the strengths of the solutions, may be varied, care being taken that the azotized saffranine, the napthol, and the fibre are simultaneously present when an alkali operates to develope the colour.

Having thus described my Invention, I would have it understood that what I claim as my Invention is, the obtaining colouring matters for use in colouring cotton and other textile fibres by the employment of the coal tar colour, known as saffranine, in manner substantially as described.

In witness whereof, I, the said Thomas Holliday, have hereunto set my hand and seal, this Twelfth day of October, One thousand eight hundred and eighty one.

Thos. Holliday. (l.s.)

A. D. 1881, 14th April. N° 1638. Patents, Designs, and trade marks Act, 1883.

Request to amend specification. — I, Thomas Holliday, of the Firm of Read Holliday and Sons of Huddersfield in the County of York, Manufacturing Chemist, seek leave to amend the specification of Letters Patent, No. 1638 of 1881, as shown in red ink in the copy of the original specification hereunto annexed, that is to say : — at Page 2 line 30 after the words « understood that » insert the words « I do not « claim the process of producing azo colours on cotton or other vegetable fibre disclosed in the specifica- « tion of the Letters Patent granted to myself and Robert Holliday dated July 6th 1880 and numbered « 2757 nor any part of such process but ».

My reasons for making this amendment are as follows : — To prevent any misunderstanding as to the matters intended to be claimed in the specification of the said Letters Patent N° 1638 of 1881.

Dated this 13th day of July 1885.

Thos. Holliday.

To the Comptroller,
Patent Office, 25, Southampton Buildings,
Chancery Lane, London, W.C.

Leave to amend specification. — In the Matter of the Application made by Thomas Holliday for leave to amend the Specification of Letters Patent N° 1638 of 1881.

The Deputy Comptroller-General's Decision. I hereby grant leave to the said Thomas Holliday to amend the said Specification in the manner proposed.

Dated this 1st day of September 1885.

J. Clark Hall,
Deputy Comptroller-General.

Provisional specification. Producing Azo Colours on Cotton, etc.

Letters patent to Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists, for an Invention of « Improvements in Producing Azo Colors on Cotton or other Vegetable Fibre ».

Provisional specification left by the said Thomas Holliday at the Office of the Commissioners of Patents on the 14th April 1881.

Thomas Holliday of the Firm of Read Holliday an Sons of Huddersfield in the County of York, Manufacturing Chemists. « Improvements in Producing Azo Colours on Cotton or other Vegetable Fibre ».

In effecting my improvements I first oil the cotton or other vegetable fibre by any suitable known process such as is employed when oiling fibre for dyeing with alizarine dye. I then proceed to form on such oiled fibre the colours made by the combination of diazo or diazo azo compounds with the napthols or other phenolic bodies.

As an example of the manner in which my Invention may be carried into effect : —

Cotton yarn may be steeped in a solution of (say) 10 per centum sulphonated oil neutralized with soda, the superfluous oil in the yarn is then wrung out and the yarn dried and after the oil is sufficiently oxidised on the fibre I proceed to wash off in a weak solution of carbonate of soda. I then dry the yarn, then wash off in water and again dry the yarn — the yarn is then ready for the formation thereon of an azo colour.

To effect this formation of colour, the yarn thus prepared may be passed through a 1 per centum solution of napthol in hot water and when cooled then passed through a 1 percentum solution of (say) the diazo compound of amido azo benzol, then into a weak alkaline solution, the colour thus being formed in combination with the oxidised oil as well as the fibre.

These particulars may be varied.

Amended specification. Producing Azo Colours on Cotton, etc. The Amendement is shown by the italic type

Specification in pursuance of the conditions of the Letters Patent filed by the said Thomas Holliday in the Great Seal Patent Office on the 13th October 1881.

Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday and Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists. « Improvements in Producing Azo Colours on Cotton or other Vegetable Fibre ».

In effecting my improvements I first oil the cotton or other vegetable fibre by any suitable known process such as is employed when oiling fibre for dyeing with alizarine dye, but in such manner that alkali be fixed on the fibre with the oil. I then proceed to form on such oiled fibre the colours made by the combination of diazo or diazo azo compounds with the napthols or other phenolic bodies.

As an example of the manner in which my Invention may be carried into effect without confining myself thereto :

Cotton yarn may be steeped in a solution of (say) 10 per centum sulphonated oil neutralized with say soda, the superfluous oil in the yarn is then wrung out and the yarn dried and after the oil is sufficiently oxidized on the fibre I proceed to wash off in a weak solution of carbonate of soda. I then dry the yarn, then wash off in water and again dry the yarn. The yarn is then ready for the formation thereon of an azo colour.

These operations may be repeated when required.

Tho effect this formation of colour the yarn thus prepared may be passed through a 1 per centum solution of naphtol in hot water and when cooled then passed through a 1 per centum solution of (say) the diazo compound of amido azo benzol, then into a weak alkaline solution, the colour thus being formed in combination with the oxidized oil as well as the fibre.

If the azo solution is not too acid, or too strong, the colour will be at once developed without the additional use of the weak alkaline solution.

These particulars may be varied.

Having thus described my Invention and means which I adopt in carrying the same into effect I would have it understood that *I do not claim the process of producing azo colours on cotton or other vegetable fibre disclosed in the specification of the Letters Patent granted to myself and Robert Holliday dated July 6th 1880 and numbered 2757 nor any part of such process but* what I claim is — the improvements in producing azo colours on cotton or other vegetable fibre in manner substantially as described.

In witness whereof I the said Thomas Holliday have hereunto set my hand and seal this Twelfth day of October One thousand eight hundred and eighty one.

Thos Holliday. (L. S.)

A. D. 1882, 21st June. N° 2946. Patents, Designs, and trade marks Act 1883

Request to amend specification. I Charles Holliday of the Firm of Read, Holliday and Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemist, seek leave to amend the specification of Letters Pattent, No. 2946 of 1882, as shown in red ink in the copy of the original specification hereunto annexed, that is to say at Page 3 line 9 Insert at the beginning of the line the words « Having now described the nature of my said iuvention and the manner in which the same should be performed I would have it understood that I do not claim the processes of producing azo colours on cotton or other vegetable fibre disclosed in the specifications of the Letters Patent granted to Thomas Holliday and Robert Holliday dated July 6th 1880 and numbered 2757 and the Letters Patent granted to Thomas Holliday dated April 14th 1881 and numbered 1638 nor any part of such processes ».

My reasons for making this amendment are as follows : — To prevent any misunderstanding as to the matters intended to be claimed in the specification of the said Letters Patent N° 2946 of 1882.

Dated this 13th day of July 1885.

Charles Holliday.

To the Comptroller,
Patent Office, 25, Southampton Buildings,
Chancery Lane, London, W. C.

Leave to amend specification. In the Matter of the Application made by Charles Holliday for leave to amend the Specification of Letters Patent N° 2946 of 1882 :

The Deputy Comptroller-General's Decision. I hereby grant leave to the said Charles Holliday to amend the said Specification in the manner proposed.

Dated this 1st day of September 1885.

J. Clark Hall,
Deputy Controller-General.

Provisional specification. Producing Azo-colours on Cotton fibre, etc.

Letters patent to Charles Holliday, of the firm of Read, Holliday and Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists for an Invention of « Improvements in producing Azo-colors on cotton or other vegetable fibre ».

Provisional specification left by the said Charles Holliday at the Office of the Commissioners of Patents on the 21st June 1882.

Charles Holliday, of the firm of Read, Holliday and Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists « Improvements in producing azo colors on cotton or other vegetable fibre ».

In effecting my improvements I first oil the cotton or other vegetable fibre by any suitable known process, such as is employed when oiling fibre for dyeing with alizarine or for Turkey Red. I then proceed to form on such oiled fibre the colours made by the combination of diazo or diazo azo compounds with the napthols or other phenolic bodies.

As an example of the manner in which my invention may be carried into effect — Cotton yarn may be steeped in a solution of (say) 10 per centum sulphonated oil neutralised with soda : the superfluous oil in the yarn is then wrung out and the yarn dried, and after the oil is sufficiently oxidised on the fibre I proceed to wash off in a weak solution of carbonate of soda : these operations being repeated if necessary ; I then dry the yarn, then wash off in water and again dry the yarn ; the fibre is then ready for the formation thereon of an azo colour.

To effect this formation of colour the fibre thus prepared may be passed through or steeped in a 1 per centum solution of naphtol in hot water, and when cooled then worked in a weak solution of (say) the diazo or amido azo compound, prepared or produced from bodies such as saffranine, aniline, toluidine xylidine, alpha-and beta-napthylamine, amido-azo-benzol, amido azo toluol, amido azo xylol, amido azo napthaline, or other similar bodies, or mixtures of them, according to the particular colour or shade of colour desired to be obtained, this solution being prepared slightly acid and before using neutralised by carbonates such as are hereinafter mentioned in order to secure a neutral solution.

The neutralization of the solution of diazo or amido azo compound may be effected by a carbonate such as bi-carbonate or carbonate of calcium, barium, strontium, or other suitable carbonate capable of forming a neutral solution, the colour thus being formed in combination with the oxidised oil as well as the fibre, without the aid of an alkali after dyeing being requisite. The particulars may be varied.

The solutions of diazo or amido azo compounds may be employed either hot or cold according to circumstances, the heat being applied after the colour has been developed on the fibre, or otherwise.

Amended specification. Producing Azo-colours on Cotton Fibre, etc. The Amendement is shown by the italic type

Specification in pursuance of the conditions of the Letters Patent filed by the said Charles Holliday in the Great Seal Patent Office on the 19th December 1882.

Charles Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield in the County of York, Manufacturing Chemists, « Improvements in producing azo-colours on cotton or other vegetable fibre ».

In effecting my improvements I first oil the cotton or other vegetable fibre by any suitable known process, such as is employed when oiling fibre for dyeing with alizarine or for Turkey Red. I then proceed to form on such oiled fibre the colours made by the combination of diazo azo compounds with the napthols or other phenolic bodies. As an example of the manner in which my invention may be carried into effect, cotton yarn may be steeped in a solution of (say) 10 per centum sulphonated oil neutralized with soda. The superfluous oil in the yarn is then wrung out and the yarn dried, and after the oil is sufficiently oxidized on the fibre I proceed to wash off in a weak solution of carbonate of soda, these operations being repeated if necessary. I then dry the yarn, then wash off in water and again dry the yarn. The fibre is then ready for the formation thereon of an azo colour.

To effect this formation of colour, the fibre thus prepared may be passed through or steeped in a 1 per centum solution of napthol in hot water and when cooled then worked in a weak solution of (say) the diazo compound prepared or produced from bodies such as saffranine, aniline, toluidine, xylidine, alpha and beta-napthylamine, amido-azo-benzol, amido-azo-toluol, amido-azo-xylol, amido-azo-napthaline, or other similar bodies or mixtures of them according to the particular colour or shade of colour desired to be obtained, this solution being prepared slightly acid and, before using, neutralized by carbonates such as are hereinafter mentioned in order to secure a neutral solution.

The neutralization of the solution of diazo compound may be effected by a carbonate such as bi-carbonate or carbonate of lime, baryte, strontia, or other suitable carbonate capable of forming a neutral solution, the color thus being formed in combination with the oxidized oil as well as the fibre, without the aid of an alkali after dyeing being requisite.

The solutions of diazo compounds may be employed either hot or cold according to circumstances, the heat being applied after the colour has been developed on the fibre or otherwise.

The particulars may be varied.

As for instance, the method of treating the fibre before subjecting it to the action of the diazo bath may be varied or the diazo solution neutralized by other alkalies, though I prefer the carbonates of the alkaline earths such as those hereinbefore mentioned.

Having now described the nature of my said invention and the manner in which the same should be performed, I would have it understood that I do not claim the processes of producing azo colours on cotton or other vegetable fibre disclosed in the specifications of the Letters Patent granted to Thomas Holliday and Robert Holliday dated July 6th 1880 and numbered 2757 and the Letters Patent granted to Thomas Holliday dated April 14 1881 and numbered 1638 nor any part of such processes.

But what I claim is, the improvements in the production of Azo-Colours on cotton or other vegetable fibre by neutralising the bath of diazo or diazo-azo compounds employed substantially as described.

In witness whereof I the said Charles Holliday have hereunto set my hand and seal this fifteenth day of December in the year One thousand eight hundred and eighty two.

Charles Holliday (l. s.)

A. D. 1884, 3rd July. Nº 9701. A New Method of Dyeing Cotton and other Vegetable Fibres with Insoluble Azo Colouring Matters

PROVISIONAL SPECIFICATION. I, Dan. Dawson of Hofmann Street Milnsbridge, near Huddersfield, Yorkshire, Chemist, do hereby declare the nature of my invention for « A New Method of Dyeing Cotton and other Vegetable Fibres with Insoluble Azo Colouring Matters », to be as follows : —

The object of my Invention is to fix insoluble azo colours upon vegetable fibre at one operation.

Hitherto such colours have been fixed by two well known methods, both of which methods required two operations to fix the color.

According to one of these methods, the cotton is impregnated with an alkaline solution of phenol or naphtol, or other similar body, and then passed into a neutral solution of a diazo-compound, when the colours thereby produced precipitate instantaneously upon the fibre.

According to the other method, the cotton is worked in an acid solution, containing both the diazo-body and the naphtol or similar body (the acid therein contained preventing the formation and precipitation of the colour) and afterwards passed into an alkaline solution, the acid which prevented the formation of the colour being thus neutralized; the colour forms immediately upon the fibre.

Now I have discovered that the diazo colours can be fixed upon cotton and other fibre at one operation, which I accomplish by bringing the materials composing the bath into such a condition that there is a tendency to a slow and gradual combination between the naphtol or naphtol like bodies and the diazo-compound. Cotton immersed into such a bath acts catalytically and induces the gradual formation f the colour upon its surface or within the fibre, thereby becoming gradually and effectively dyed. This condition of the bath is brought about by ensuring that the bath contains no free mineral acid, or only a slight excess of a weak organic acid, such for instance as acetic acid.

As an example of preparing such a bath I proceed as follows :

I azotize a body, say for example xylidine, by adding in the usual way nitrite of soda to a weak solution containing say — point one per cent of the hydrochlorate of this base, together with a somewhat large excess of hydrochloric acid until the base becomes thoroughly azotized, then an emulsion of pure chalk is added until complete neutralization is attained, after which naphtol is added in a finely precipitated state in at least equivalent proportions to the xylidine employed along with the acetate of soda, and a slight quantity of acetic acid. The finely precipitated naphtol, and acetate of soda, are obtained together by precipitating naphtol from naphtolate of soda by means of acetic acid, the acid being added slightly in excess.

Cotton immersed into a bath prepared as mentioned above will gradually fix upon itself the colouring matter as it forms and thereby become effectively dyed, the rate of formation being regulated by introducing into the bath a larger or smaller quantity of acetic acid.

The following are some of the bodies which may be azotized and employed in the same manner as the example previously cited — viz — aniline, toluidine, xylidine, naphtylamine, amidoazobenzol, and roseaniline, all of which give colours by the same treatment, but doubtless there are many other compounds containing amidogen which will act in the same way.

The quantity of materials used for the purposes herein mentioned will vary according to depth of shade required as will be well understood by chemists and dyers.

Dated this first day of July 1884.

TASKER AND CROSSLEY,
Patent Agents, Halifax, Agents fort the Applicant.

A New Method of Dyeing Cotton and other Vegetable Fibres with Insoluble Azo Colouring Matters

COMPLETE SPECIFICATION. I, Dan. Dawson, Hofmann Street Milnsbridge, near Huddersfield, Yorkshire, Chemist, do hereby declare the nature of my invention for « A New Method of Dyeing Cotton and other Vegetable Fibres with Insoluble Azo Colouring Matters », and in what manner the same is to be perfomed to be particularly described and ascertained in and by the following statement : —

The object of my Invention is to fix insoluble azo colours upon vegetable fibre at one operation.

Hitherto such colors have been fixed by two well known methods, both of wich methods required two operations to fix the colour.

According to one of these methods the cotton is impregnated with an alkaline solution of phenol or naphtol, or other similar body, and then passed into a neutral solution of a diazo-compound, when the colours thereby produced precipitate instantaneously upon the fibre.

According to the other method, the cotton is worked in an acid solution containing both the diazo body and the naphtol or similar body (the acid therein contained preventing the formation and precipitation of the colour) and afterwards passed into an alkaline solution, the acid which prevented the formation of the colour being thus neutralized. The colour forms immediately upon the fibre.

Now I have discovered that the diazo colours can be fixed upon cotton and other fibre at one operation, which I accomplish by bringing the materials composing the bath into such a condition that there is a tendency to a slow and gradual combination between the naphtol or naphtol like bodies and the diazo compound. Cotton immersed into such a bath acts catalytically and induces the gradual formation of the colour upon its surface or within the fibre, thereby becoming gradually and effectively dyed.

This condition of the bath is brought about by ensuring that the bath contains no free mineral acid, or only a slight excess of a weak organic acid, such for instance as acetic acid.

As an example of preparing such a bath, I proceed as follows ; I azotize a body, say for example naphtylamine by adding in the usual way nitrite of soda to a weak solution containing, say — point one per cent of the hydrochlorate of this base, together with a somewhat large excess of hydrochloric

acid until the base becomes thoroughly azotized, then an emulsion of pure chalk is added until complete neutralization is attained after which napthol is added in a finely precipitaded state in at least equivalent proportion to the naphtylamine employed along with acetate of soda, and a slight quantity of acetic acid.

The finely precipitated naphtol and acetate of soda are obtained together by precipitating naphtol from naphtolate of soda by means of acetic acid, the acid being added slightly in excess.

Cotton immersed into a bath prepared as mentioned above will gradually fix upon itself the colouring matter as it forms, and thereby become effectually dyed, the rate of formation being regulated by introducing into the bath a larger or smaller quantity of acetic acid.

The following are some of the bodies which may be azotized and employed in the same manner as the example previously cited — viz — aniline, toluidine, xylidine, naphtylamine, amidoazobenzol, and roseaniline, all of which give colours by the same treatment; but doubtless there are many other compounds containing amidogen which will act in the same way.

The quantity of materials used for the purposes herein mentioned will vary according to depth of shade required as will be well understood by Chemists and Dyers.

It find that by fixing an insoluble soap upon cotton or other vegetable fibre before dyeing, the said dyeing process is more quickly performed and deeper shades obtained thereby.

The kind of colour produced by this process depends upon the kind of base made use of to be azotized.

For instance — aniline yields orange, xylidine scarlet, and naphtylamine red with naphtol; yellower shades are obtained by substituting phenol for naphtol, but the colours obtained by means of phenol are not so fast as those produced by naphtol.

Having now particularly described and ascertained the nature of my said Invention, and in what manner the same is to be performed, I declare that what I claim is :

Fixing on vegetable fibre at one operation insoluble azo colouring matters, in which the bodies employed are so balanced as to cause the dyeing process to proceed in one bath slowly and gradually, according to the rate of formation of the colouring matter.

Dated this 1st day of April 1885.

Tasker and Crossley,
Patent Agents, Commercial Street, Halifax,
Agents for the Applicant.

Provisional specification. Improvements in the production of Azo Colours on Textile Fibre

I, Thomas Holliday of the firm of Read, Holliday and Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemist, do hereby declare the nature of my invention for Improvements in the Production of Azo Colours on Textile Fibre to be as follows : —

These improvements relate to the production of azo colours on textile fibres.

In carrying out my invention, I mix diazo compounds prepared from aniline, toluidine, xylidine, alpha or beta napthylamine amidoazobenzol, amidoazotoluol or amidoazoxylol with the azotised red or yellow colouring matters of the roseaniline group, or I mix aniline, toluidine, xylidine, alpha or beta napthylamine, amidoazobenzol, amidoazotoluol or amidoazoxylol with the red or yellow colouring matters of the roseaniline group and I azotise the mixture and employ any of the azotised mixtures for producing azo colours by combining them with alpha or beta napthol in or upon the textile fibre.

Dated This 25th day of February 1885.

Wm Brookes and Son,
55 et 56, Chancery Lane, London,
Agents for the said Thomas Holliday.

Complete specification. Improvements in the Production of Azo Colours on Textile Fibre

I, Thomas Holliday, of the firm of Read, Holliday et Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemist, do hereby declare the nature of my invention for Improvements in the Production of Azo Colours on Textile Fibre, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement : —

These improvements relate to the production of azo colours on textile fibres.

In carrying out my invention, I mix diazo compounds prepared from aniline, toluidine, xylidine, alpha or beta naphtylamine, amidoazobenzol, amidoazotoluol, or amidoazoxylol with the azotised red or yellow colouring matters of the roseaniline group, or I mix aniline, toluidine, xylidine, alpha or beta naphtylamine, amidoazobenzol, amidoazotoluol or amidoazoxylol with the red or yellow colouring matters of the roseaniline group and I azotise the mixture and employ any of the azotised mixtures for producing azo colours by combining them with alpha or beta naphtol in or upon the textile fibre.

But so that the nature of the invention may be the better understood, I will proceed to give certain examples of the method of carrying out my invention in a pratical manner, without however thereby confining myself to the precise details or quantities given in my illustrations.

I take say) 100 lbs. of clean silk as the fibre to be operated upon, and to produce the mixture I use the following :

Beta-Napthol, Alpha-Napthylamine and Roseaniline, half a pound of the Alpha-napthylamine and half a pound of the Roseaniline having been dissolved in ten gallons of water with four pounds of spirit of salt of a strength of 20° Baumé. When cold, a solution of Nitrite of Soda say 20° Baumé is added gradually thereto, stirring all the time; the operation is being effected until the colour changes to a pale yellow shade and the quantity taken to effect this will be about 3 lbs or 4 lbs and the time occupied

a few minutes, the excess of mineral acid present in the solution may be neutralized by the use of chalk, acetate of Soda or some body of similar neutralizing properties, adding the same until the smell of nitrous acid disappears. This solution I call my N° 1 Liquor.

Alternatively this N° 1 Liquor may be prepared by treating the like quantity of Alpha-napthylamine (say) half a pound and (say) half a pound of roseaniline separately, each with about half the quantity of other matters already enumerated and then mixing together the two divisions of dissolved materials after completion of the treatment to each, or at some intermediate stage, and finishing the combined quantities as a whole.

The silk in then plunged into a solution of two or three pounds of Beta-napthol hot or cold, using a sufficient quantity of water to keep the naphtol in solution or suspension, and the silk when it has been thoroughly impregnated is taken out, wrung free of excess of liquor, and when cold it is plunged into a bath composed of water in quantity sufficient to admit of handling the silk, and the liquor N° 1, and a red colour will immediately be developed on the fibre.

Or the Beta naphtol freshly precipitated can be added to the liquor N° 1 with water enough to permit of handling the silk, with a slight excess of a weak organic acid, when the colour will be formed in the silk, care being taken that the fibre should be immersed in the mixture immediately the addition is made of liquor N° 1 with the Beta Napthol. Or, the silk can be impregnated with the Liquor N° 1 and be then plunged into a cold bath composed of say 2 lbs of Beta napthol dissolved in 4 lbs of a strong solution of caustic soda, adding water enough to make a bath and the colour will be developed.

In place of employing Beta-naphtol as described, Alpha-naphtol may be substituted therefor, or a mixture of Alpha-naphtol and Beta-naphtol used instead.

Salts of leucaniline or Chrysaniline may be substituted for the Roseaniline, or used mixed with Roseaniline and the other amines before named may be substituted for alpha naphtylamine, or mixtures of these amines may be used instead thereof.

The amido-azo bodies when employed will require more water for their solution. The treatment followed can be the same substantially as that given in the foregoing example, but the proportions and method of impregnation of the fibre and the preparation of the azo compounds or azotized bodies may be somewhat varied.

Although in the foregoing description more particular mention has been made of silk as the fibre to be treated, the process is applicable for wool, cotton and other textile fibre, but I would remark that it will be found that in operating on vegetable fibre it will dye better when it has been oiled or otherwise suitably prepared for the purpose.

The fibres may be dyed either in a raw or partly prepared condition, or in a more or less manufactured state as yarn or otherwise, or in the cloth.

Having now particularly described and ascertained the nature of my said Invention, and in what manner the same is to be perfomed, I would have it clearly understood that I am aware that various patents have been obtained or applied for on specifications describing allied processes ; that is to say, by myself and Robert Holliday dated July 6th 1880 N° 2757 ; by myself, dated April 14th 1881. N° 1638 ; by Charles Holliday dated June 21st 1882 N° 2946 ; by Dan. Dawson dated July 3rd 1884 N° 9701 ; and by Dan. Dawson dated 16th March 1882 N° 1280, and I make no claim to any invention described and claimed in or disclosed by either of these cited specifications of patents but what I claim is :

The production of azo colours on textile fibres by the combination in or upon the fibre of Alpha-, or Beta-, Naphtol with diazo compounds prepared from Aniline, Toluidine, Xylidine, or alpha-, or beta-, naphtylamine, mixed with the azotized bodies prepared from the red and yellow colouring matters of the Roseaniline group substantially as herein set forth.

Dated this 11th day of November 1885.

Wm Brookes and Son,
55 et 56, Chancery Lane, London,
Agents for the said Thomas Holliday.

Provisional specification. Improvements in the Production of Azo Colours on Cotton or other Vegetable Fibre.

I, Thomas Holliday of the firm of Read, Holliday et Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemist, do hereby declare the nature of this invention to be as follows :

I have found that oxide of lead or the compounds formed by oxide of lead and oily bodies, which compounds I call « lead soaps » when fixed on cotton will take up alpha or beta-naphtols from mixtures of those with, or their solutions in water ; and this invention has for its object the utilization of this action for the purpose of fixing azo colours on cotton or other vegetable fibres, either in a raw state, spun, woven, or otherwise manufactured.

Oxide of lead may be fixed on the fibre by passing the cotton through a weak saturated solution of oxide of lead in caustic alkali, that is to say a solution of caustic alkali may be saturated with about as much oxide of lead as it will dissolve, and the solution employed weak, say for instance of a strength of 1° to 2° Baumé and « lead soap » may be formed by passing the cotton through a weak solution of soluble soap, or oily emulsion, either before, or after, passing it through the solution of oxide of lead. The cotton on which oxide of lead, or « lead soap », is so fixed is then ready for the formation of such azo colours as are formed with alpha-, or beta-, naphtol and diazo, or diazoazo compounds preferably, such as are insoluble, or nearly insoluble in water ; which colours may be formed by any suitable process, more especially will such processes as are given in the specifications of Letters Patent N° 2757 dated 6th July 1880 granted to Thomas Holliday and Robert Holliday ; N° 1638 dated 14th April 1881

granted to Thomas Holliday ; N° 2946 dated 21st June 1882 granted to Charles Holliday ; and N° 9701 dated 3 July 1884 granted to Dan. Dawson and in the specification filed in pursuance of my application for Patent N° 2580 dated 25th February 1885 be found suitable for the purpose.

Dated this 12th day of November 1885.

Wm Brookes and Son,
Agents for the said Thomas Holliday.

Complete specification. Improvements in the Production of Azo Colors on Cotton or other Vegetable Fibre

I, Thomas Holliday, of the firm of Read, Holliday et Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemist, do hereby declare the nature of my invention for Improvements in the Production of Azo Colours on Cotton or other Vegetable Fibre, and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement : —

I have found that oxide of lead or the compounds formed by oxide of lead and oily bodies, which compounds I call « lead soaps » when fixed on cotton will take up alpha or beta-naphtols from mixtures of those naphtols with, or their solutions in water ; and this invention has for its object the utilization of this action for the purpose of fixing azo colours on cotton or other vegetable fibres, either in a raw state, spun, woven, or otherwise manufactured.

Oxide of lead may be fixed on the fibre by passing the cotton through a weak saturated solution of oxide of lead in caustic alkali, that is to say a solution of caustic alkali may be saturated with about as much oxide of lead as it will dissolve and the solution employed weak, say for instance, of a strength of 1° to 2° Baumé, and « lead soap » may be formed by passing the cotton through a weak solution of soluble soap, or oily emulsion, either before, or after, passing it through the solution of oxide of lead. The cotton on which oxide of lead, or « lead soap » is so fixed is then ready for the formation of such azo colours as are formed with alpha-, or beta-napthol and diazo or diazoazo compounds preferably, such as are insoluble, or nearly insoluble, in water ; which colours may be formed by any suitable process, more especially will such processes as are given in the specifications of Letters Patent N° 2757 dated 6th July 1880 granted to Thomas Holliday and Robert Holliday ; N° 1638 dated 14th April 1881 granted to Thomas Holliday ; N° 2946 dated 21st June 1882 granted to Dan. Dawson and in the specification filed in pursuance of my application for Patent N° 2580 dated 25th Charles Holliday ; and N° 9701 dated 3rd July 1884 granted to Februray 1885, be found suitable for the purpose.

Other methods of fixing oxide of lead or lead soap may be used such as passing the fibre through a solution of a lead salt then through caustic soda solution when the lead oxide will be fixed and then through a solution of soap when lead soap will be fixed.

Having now particularly described and ascertained the nature of my said Invention, and in what manner the same is to be performed, I declare that I do not claim or confine myself to any particular method of fixing oxide of lead or lead soap on the fibre or any particular method of forming the azo colours but that what I do claim is : —

The production of azo colours on cotton or other vegetable fibre by fixing oxide of lead or lead soap on the fibre and forming thereon such colours as are formed by combining the naphtols with diazo or diazoazo compounds substantially as described.

Dated this 10th day of August 1886.

Wm. Brookes and Son,
Agents for the said Thomas Holliday.

Date of Application, 14th Oct., 1889. Complete Specification Left, 12th July, 1890—Accepted, 16th Aug., 1890. Provisional Specification. Improvements in Producing Azo Colours on or in Cotton or other Texile Fibre or Fabric.

I, Thomas Holliday, of the firm of Read, Holliday et Sons of Huddersfied, in the County of York, Manufacturing Chemist, do hereby declare the nature of this invention to be as follows : —

These improvements consist in forming or producing a class of colours which have not previously been used as dyes on or in cotton or other textile fibre by the combination of the diazotized various thio compounds derived from aniline, toluidines, xylidines, cumidines or naphtylamines with alpha or beta naphtol which conbination is made in the presence of the fibre.

When the combination to produce the colour on the fibre is required to be made as in dyeing, it can be carried out by alternate dippings or impregnations of the fibre in or with a bath in which any of the diazo compounds named obove is in solution or suspension in a very finely divided state and in or with a bath in which alpha or beta naphtol is in solution or suspension without or better with an alkali. The order of the dippings or impregnations can be reversed or varied, and they can be repeated if deeper shades of colour are required.

If the colour is required to be produced in patterns or partially as in calico printing, the cloth can be impregnated say by padding in or with a solution of naphtol and alkali, dried, and the diazo compound can when mixed with stiffening then be printed on in the usual manner and the colour will be produced on the calico where the diazo compound and the naphtol has come in contact.

Good results can be obtained by previously oiling the fibre as for alizarine dyeing or forming thereon an insoluble metallic soap.

The cotton or other textile fibre can be treated either in a raw state or partially or wholly manufactured.

As an example of the method by which these improvements can be carried into effect, I take say 50 lbs. of a paste containing about 10 lbs. of dry hydrochlorate of thioparatoluidine in a finely divided

state, mix it well with 500 lbs. of water the colder the better, add 12 lbs. hydrochloric acid 20° Baumé— then 2 1/2 lbs. nitrite of soda in solution in 50 lbs. of cold water and agitate the mixture till as much of the diazo compound so formed has passed into solution as appears possible. I then dip say 2 lbs. of cotton yarn at a time (previously boiled out as usual) into the solution)— wring out and pass it into a bath containing about 2 lbs. of either of the naphtols and 2 lbs. of caustic soda 50° Baumé with 100 gallons of water, when the colour will be formed on the yarn which can then be washed and dried. If the colour is found not to be strong enough, it can be replunged and wrung out of the diazo bath, and again in the naphtol bath. The dipping can go on with fresh yarn each time, till the diazo bath is exhausted, the naphtol bath being replenished from time to time with naphtol and caustic soda.

When the order of the operations is reversed, the naphtol bath may be made much stronger and the diazo bath weaker than in the example.

Thioparatoluidine, as is well known, can be produced by melting together sulphur and paratoluidine in various proportions and at various temperatures—products of a lower melting point producing more soluble diazo compounds than the products having the highest melting points.

The other thio compounds mentioned can be employed in a similar manner.

Though the example is given on cotton yarn, other fibres such as silk, wool and jute can be treated in a similar manner.

Dated the 14th day of October 1889.

Wm Brookes and Son,
53 et 56, Chancery Lane, London,
Agents for the Applicant.

Complete specification. Improvements in Producing Azo Colours on or in Cotton or other Textile Fibre or Fabric.

I, Thomas Holliday, of the firm of Read, Holliday et Sons of Huddersfied, in the County of York, Manufacturing Chemist, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be perfomed, to be particularly described and as certained in and by the following statement : —

These improvements consist in forming or producing a class of colours which have not previously been used as dyes on or in cotton or other textile fibre by the combination of the diazotized various thio compounds derived from aniline, toluidines, xylidines, cumidines or naphtylamines with alpha or beta naphtol which combination is made in the presence of the fibre.

When the combination to produce the colour on the fibre is required to be made as in dyeing, it can be carried out by alternate dippings or impregnations of the fibre in or with a bath in which any of the diazo compounds named above is in solution or suspension in a very finely divided state and in or with a bath in which alpha or beta naphtol is in solution or suspension without or better with an akali.

The order of the dippings or impregnations can be reversed or varied and they can be repeated if deeper shades of colour are required.

If the colour is required to be produced in patterns or partially as in calico printing, the cloth can be impregnated say by padding in or with a solution of naphtol and alkali, dried, and the diazo compound can, when mixed with stiffening, then be printed on in the usual manner and the colour will be produced on the calico where the diazo compound and the naphtol has come in contact.

Good results can be obtained by previously oiling the fibre as for alizarine dyeing or forming thereon an insoluble metallic soap.

The cotton or other textile fibre can be treated either in a raw state or partially or wholly manufactured.

As an example of the method by which these improvements can be carried into effect, I take say 50 lbs. of a paste containing about 10 lbs. of dry hydrochlorate of thioparatoluidine in a finely divided state, mix it well with 500 lbs. of water the colder the better, add 12 lbs. hydrochloric acid 20° Baumé—then 2 1/2 lbs. nitrite of soda in solution in 50 lbs. of cold water and agitate the mixture till as much of the diazo compound so formed has passed into solution as appears possible. I then dip say 2 lbs. of cotton yarn at a time (previously boiled out as usual) into the solution, wring out and pass it into a bath containing about 2 lbs. of either of the naphtols and 2 lbs. of caustic soda 50° Baumé with 100 gallons of water, when the colour will be formed on the yarn which can then be washed. If the colour is found not to be strong enough, it can be replunged and wrung out of the diazo bath and again in the naphtol bath. The dipping can go on with fresh yarn each time, till the diazo bath is exhausted, the naphtol bath being replenished from time to time with naphtol and caustic soda. When the order of the operations is reversed, the naphtol bath may be made much stronger and the diazo bath weaker than in the example.

In the example given the azotized thioparatoluidine can be dried on the fibre before passing into the naphtol bath at low temperature and a deeper shade of colour obtained and with less waste.

Thioparatoluidine, as is well known, can be produced by melting together sulphur and paratoluidine in various proportions and at various temperatures — products of a lower melting point producing more soluble diazo compounds than the products having the highest melting points.

The other thio compounds mentioned can be employed in a similar manner.

Though the example is given on cotton yarn, other fibres such as silk, wood and jute can be treated in a similar manner.

Having now particularly described and acertained the nature of my said Invention, and in what manner the same is to be performed, I declare that what I claim is :

Producing azo colours on or in cotton or other textile fibre or fabric by the combination of the

diazotised various thio compounds derived from aniline, toluidine, xylidines, cumidines or naphtylamines with alpha or beta naphtol, which combination is made in the presence of the fibre or fabric.

Dated the 12th day of July 1890.

Wm Brookes and Son,
55 et 56, Chancery Lane, London,
Agents for the Applicant.

Date of Application, 13th Dec., 1889. Complete Specification Left, 25th Aug., 1890 — Accepted, 27th Sept., 1890. Provisional Specification. Improvements in Producing Azo Colours on Cotton or other Vegetable Fibre.

I, Robert Holliday, of the firm of Read, Holliday et Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemist, do hereby declare the nature of this invention to be as follows : —

These improvements relate to producing azo colours on cotton or other vegetable fibre and have reference to processes described in the Specifications of Letters Patent granted respectively to Thomas Holliday and Robert Holliday dated the 6th day of July 1880 N° 2757, to Thomas Holliday dated the 14th day of April 1881 N° 1638, and to Charles Holliday dated the 21st day of June 1882 N° 2946 ; and consist in combining in one operation the oiling of the fibre and the impregnation of the fibre with a phenolic body and as much fixed alkali as will develop the colour when the fibre is afterwards passed into or impregnated with a solution of a diazo, diazoazo, or tetrazo, compound : and this is carried into effect by mixing the oil, such as is usually employed in dyeing with alizarine, with the phenol and a fixed alkali — reducing this mixture with water according to the quantity of phenol required to be fixed — and, after impregnating the fibre with this mixture, drying it — when it will be ready to be impregnated by the solution of diazo, diazoazo, or tetrazo, compounds — such compounds being those wich are known to produce colouring matters separately from the fibre when combined with the phenol employed — those compounds which produce colours the least soluble in water being the most useful.

The vegetable fibre may be in a raw state or partially or wholly manufactured.

Dated the 13th day of December 1889.

Wm Brookes and Son,
55 et 56, Chancery Lane, London.
Agents for the Applicant.

Complete Specification. Improvements in Producing Azo Colours on Cotton or other Vegetable Fibre

I, Robert Holliday, of the firm of Read, Holliday et Sons of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemist, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by wthe following statement :—

These improvements relate to producing azo colours on cotton or other vegetable fibre and have reference to processes described in the Specifications of Letters Pattent granted respectively to Thomas Holliday and Robert Holliday dated the 6th day of July 1880 N° 2757, to Thomas Holliday dated the 14th day of April 1881 N° 1638, and to Charles Holliday dated the 21st day of June 1882 N° 2946 ; and consist in combining in one operation the oiling of the fibre and the impregnation of the fibre with a phenolic body and as much fixed alkali as will develop the colour when the fibre is afterwards passed into or impregnated with a solution of a diazo, diazoazo, or tetrazo, compound ; and this is carried into effect by mixing the oil, such as is usually employed in dyeing with alizarine, with the phenol and a fixed alkali — reducing this mixture with water according to the quantity of phenol required to be fixed — and, after impregnating the fibre with this mixture, drying it — when it will be ready to be impregnated by the solution of diazo, diazoazo, or tetrazo, compounds — such compounds being those which are known to produce colouring matters separately from the fibre when combined with the phenol employed — those compounds which produce colours the least soluble in water being the most useful.

The vegetable fibre may be in a raw state or partially or wholly manufactured.

As an example employing say beta naphtol and the diazo compound produced from alpha or beta naphtylamine, I mix 1 lb. naphtol with 1 lb. caustic soda 40° Baumé and 1 lb. say of sulphonated castor oil containing 90 % of oil in 3 gallons of water, warm, and when all is dissolved I pass through the solution say dry bleached calico in the piece, squeeze out at a pressure that will leave about its own weight of liquor in the piece and dry it preferably at a low temperature. I then pass it through the diazo bath which can be prepared by diazotizing 1 lb. of naphtylamine with 3 lbs. of muriatic acid 20° B. and 2 lbs. of nitrite of soda 30° Baumé in 6 gallons of water, neutralize with powdered chalk and employ the clear liquor, and the piece will be dyed a rich red or maroon colour. It can then be washed off in water and soaped in the usual manner. Other phenols and other diazo, diazoazo or tetrazo compounds — other oils, by preference those suitable for dyeing alizarine and other alkalis, can be substituted for those given in the example.

The proportions can be greatly varied without spoiling the result, and cotton or other vegetable fibre raw or in other stages of manufacture can be treated in a similar manner to the example.

Having now particularly described and ascertained the nature of my said invention, and in what manner the same is to be performed, I declare that what I claim is : —

Impregnation of cotton or other vegetable fibre with a solution in water of oil (preferably such as is used in alizarine dyeing) a phenol and an alkali for the purpose of producing an azo colour thereon.

Dated the 22nd day of August 1890.

Wm Brookes and Son,
55 et 56, Chancery Lane, London,
Agents for the Applicant.

Appendice

MM. Claus et Rée lancent les bruns paramine C et R, qui teignent directement les fibres végétales avec 20 % de sulfate de soude et 1 à 2 % de carbonate de soude. La concentration maxima correspond à 3 1/2 % de la marque R et 4 % de C, le tout rapporté au poids du coton. Ne pas employer plus de 20 fois le poids du coton à teindre, pour des nuances foncées; et, dans ce cas, c'est la marque R, la moins jaunâtre, qui rend les meilleurs services. D'après la circulaire des fabricants, ces bruns se distinguent par une bonne solidité à la lumière et une résistance satisfaisante au lavage. Les acides organiques et la sueur ne les affectent pas, tandis que les acides minéraux les rougissent un peu, ainsi que le décatissage, surtout pour la marque B. Le vaporisage ne les affecte pas.

Ces colorants se rongent bien avec les réducteurs tels que le sel d'étain et la poudre de zinc, celle-ci agissant avantageusement dans le cas de nuances foncées. Pour les réserves colorées, employer de préférence l'acétate d'étain-acide citrique. Sous ce rapport, l'association d'extrait de graines de Perse à la couleur enlevage donne de bons effets jaunes. Un traitement des teintures à 80°C pendant 15 minutes avec du sulfate de cuivre les rend solides à l'eau.

Réaction des bruns paramine :

	Marque C	Marque R
Acide sulfurique concentré :	coloration violette	coloration violet-bleu
Acide azotique, concentration ordinaire :	cramoisi	cramoisi
Acide chlorhydrique concentré :	devient plus foncé, liquide brun-clair	foncé
Chlorure stanneux et acide chlorhydrique :	décolorent lentement	décolorent lentement
Soude caustique à 5 % :	plus rouge ; liquide rouge	rougit ; liquide rouge bleuâtre sale.

Rouge diamine 10 B.

Ce nouveau colorant de la Manufacture lyonnaise se distingue par sa nuance camélia et peut être combiné avantageusement aux écarlates diamine. Il est plus solide au lavage que ces couleurs, un peu moins résistant aux acides que les écarlates diamine B et 3B, tout en étant supérieur au rouge diamine NO sous ce rapport; il jaunit légèrement au contact du fer chaud et se ronge facilement au sel d'étain ainsi qu'à la poudre de zinc. Il compte parmi les couleurs diamine les plus solubles.

On teint le coton au bouillon avec un maximum de 3 % de colorant, 2 % de carbonate de soude et 20 % de sulfate de soude. Comme couleur mi-laine ou mi-soie, c'est le procédé classique qu'on emploie.

Nous relevons encore un carnet d'échantillons de couleurs d'alizarine sur laine de la Société française de Pantin. C'est une série de couleurs teignant la laine chromée ou même directement sur bain acide, et se fixant ensuite par un virage en fluorure de chrome. Cette dernière méthode, qui fait confondre la teinture et le mordançage en une opération, peut également se pratiquer en remplaçant le fluorure de chrome par un chromate. Nous y remarquons un jaune très vert, le jaune d'alizarine 2V, une marque de cette nuance V qui brille par son beau reflet verdâtre, un jaune plein, marque RN, une variante orangée RR, un orangé d'alizarine R possédant un magnifique reflet vert, très solide, pouvant s'employer en présence de bichromate, d'acide sulfurique, un rouge orangé très brillant, l'alizarine flavine R, susceptible de donner de très beaux modes, deux marrons d'alizarine SR et RR, un grenat d'alizarine RC, un cachou d'alizarine R, un brun d'alizarine J se distinguant par son beau reflet jaunâtre et son ton plein, un corinthe d'alizarine B, ressemblant un peu à l'alizarine S, et donnant des nuances bordeaux solides et intenses, trois bleus sur chrome, les chromazurines RB, BB et 3B. Ces couleurs se combinent entre elles et donnent de bonnes nuances solides. On les emploie sur laine chromée en bain acétique. Elles paraissent conserver leurs qualités en impression et dans l'article Vigoureux.

Carte d'échantillons

Echantillon n° 1 (planche I). — Noir d'amidonaphtol BD et rouge de paranitraniline C (Manufacture Lyonnaise) : Imprimer :

Couleur pour rouge. . . {
250 grammes β-naphtol dissous dans
250 centimètres soude caustique à 40° Bé, ajouter
375 grammes eau bouillante, puis
325 grammes eau froide
6,800 kilogrammes épaississant A et
2 kilogrammes huile pour rouge turc à 30 %.

Couleur pour rouge :

0,600 kilogramme amidonaphtol BD (Manufacture Lyonnaise) est mélangé avec
1 litre soude caustique à 40° Bé ; on ajoute
4 litres d'eau chaude et on fait bouillir avec
3 kilogrammes de bristish-gum et
1,400 — épaississant de gomme 1 : 1.

Epaississant A. — Faire bouillir :

0,600	kilogramme d'amidon
1,900	litre d'eau
2,400	kilogrammes gomme adragante à $\frac{65}{1,000}$
4,900	kilogrammes.

Imprimer, sécher en hot-flue, passer d'une façon prolongée en paranitraniline C diazotée, faire faire au tissu un certain parcours pour permettre au noir de se développer, rincer.

Echantillon n° 2 (planche I). — Rouge de paranitraniline, noir d'aniline, azorongeant blanc.

Echantillon n° 3 (planche I). — Paranitraniline Holliday.

Echantillon n° 4 (planche I). — Grenat d'α-naphtylamine avec réserves jaunes et vertes.

Echantillon n° 5 (planche I). — Impression d'azotol sur fond β-naphtol avec teinture subséquente en paranitraniline C.

Echantillon n° 6 (planche I). — Le drap a été teint avec :

Bleu sulfone acide R. (Bayer)

2 °/₀ de ce bleu	10 °/₀ de sulfate de soude
5,5 °/₀ noir pour laine B (Bayer)	4 °/₀ d'acide acétique.

Puis on ajoute finalement 1 1/2 °/₀ d'acide sulfurique au bain, afin de l'épuiser.

Echantillon n° 7 (planche I). — Le coton a été plaqué à l'envers avec la couleur suivante. — Dissoudre :

a	5	grammes	alizarine-Bordeaux BD en pâte dans	
	6	»	d'eau et	
	1	»	d'ammoniaque.	
b	400	»	d'eau	faire bouillir et ajouter après refroidissement *a* à *b*.
	230	»	adragante à 65 : 1000	
	55	»	d'amidon blanc.	
	100	»	acide acétique à 6° Bé (30 °/₀)	
	100	»	eau	
	3	»	acétate de chrome 23° Bé	
	100	»	d'eau.	
mettre à	1000	grammes avec de l'eau.		

Vaporiser pendant 1 heure sous pression, laver.

Echantillon n° 8 (planche I). — Dissoudre :

a	3	grammes	bleu d'alizarine brillant SD en poudre Bayer dans	
	111	»	eau.	
b	230	»	adragante à 65 : 1000	chauffer, ajouter *a* à *b* après refroidissement.
	55	»	amidon blanc	
	492	»	d'eau.	
c	9	»	acétate de chrome 23° Bé	
	100	»	d'eau.	
	1000	grammes.		

Vaporiser 1 heure sous pression.

Echantillon n° 1 (planche II). — 6 °/₀ noir pour laine MB (Actiengesellschaft für anilin fabrikation).

Méthode suivie pour la teinture en *noir pour laine BM*, sur laine peignée ;

6 °/₀ noir pour laine MB
avec addition de { 10 °/₀ Sulfate de soude
3 °/₀ Acide acétique.

Entrer à 70-80° C, et maintenir l'ébullition pendant 3/4 d'heure. Ajouter ensuite :

4 °/₀ Bisulfate de soude

et maintenir l'ébullition pendant 3/4 d'heure encore.

Ce noir, comme les marques 6B, 4B et 4BF, couvre très bien, unit facilement et est d'un fort rendement. Il dérive sans doute de la série préparée à l'aide de l'acide nitrophénylparaphénylènediaminesulfonique :

C^6H^3 (— SO^3H, — AzO^2, — AzH —) C_6H_4 — AzH^2

combiné avec de l'α-naphtylamine ou l'un de ses dérivés sulfoniques hétéronucléaires, comme l'acide α-naptylamine sulfonique 1 : 7, le produit intermédiaire, par exemple :

HO^3S — $C_6H_3(AzO^2)$ — AzH — C_6H_4 — Az = Az — $C_{10}H_5(SO^3H)$ — AzH^2

étant rediazoté et combiné avec un acide naphtolsulfonique comme l'acide Neville-Winter 1 : 4, l'acide R ou une naphtylamine substituée. Les produits obtenus finalement sont représentés par l'exemple :

AzO^2
HO^3S — AzH — — Az = Az — — Az = Az HO — SO^3H
SO^3H

Echantillon n° 2 (planche II). — Bleus Dauphin sur soie (Bayer).

Couleurs	1 gramme	Bleu Dauphin en poudre ou	200 grammes	bleu Dauphin en pâte
	295 »	d'eau	120 »	d'eau
	100 »	adragante à 65 : 1000	620 »	épaississant acétique à l'amido-nadragante.
	400 »	eau	60 »	acétate de chrome 20° Bé
	4 »	acétate de chrome 20° Bé	1000 grammes	
	100 »	d'eau		
	100 »	acide acétique à 6° Bé		
	1000 grammes			

Imprimer, vaporiser 1 heure, laver.

Le bleu Dauphin, mis en vente d'abord par la maison Sandoz et Cie, est vendu en commun avec MM. Bayer et Cie ; c'est le produit de sulfonation de l'amidogallocyanine, celle-ci étant obtenue par l'action de l'aniline sur la gallocyanine. Ce corps a donc peut-être la constitution :

$Cl(CH^3)^2Az$ = … Az … $AzHC^6H^4SO^3H$ … OH … O … OH

ou

$(CH^3)^2Az$ … Az … $AzHC^6H^4 — SO^2$ … OH … O … OH … O

Cette dernière formule expliquera plus facilement la solidité relative de sa laque de chrome sur coton, qui peut d'ailleurs s'obtenir d'après les formules précitées.

Comme solidité sur soie, le bleu Dauphin ressemble beaucoup à la gallocyanine.

N° 3 (planche II). — Bleu marine lanacyl B 4 %. N° 4 (planche II). — Bleu marine lanacyl 3 B 4 1/2 %. (Manufacture Lyonnaise) Ces produits sortent du groupe générique : acide périamidonaphtolsulfonique (mono ou di) diazoté et combiné avec un dérivé du 1 : 5 amidonaphtol en solution acide.

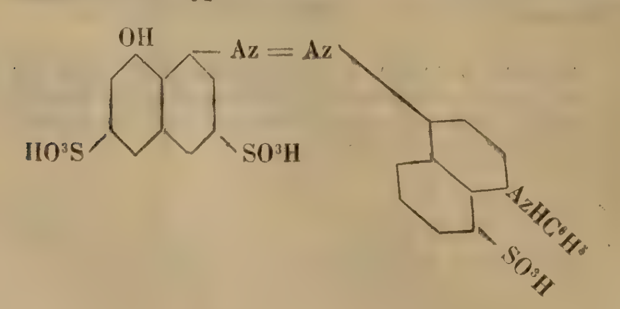
Ils sont représentés par la formule générale :

HO Az = Az — OH
HO^3S SO^3H AH^2

tandis que les violets lanacyls dérivent d'une alcoyl-α-naphtylamine du type :

HO — Az = Az —
HO^3S SO^3H AzH C^2H^5

Sous ce rapport, ces produits ressemblent beaucoup aux bleus sulfone-cyanine (Bayer) qui paraissent être du type :



Les bleus marine lanacyl B et 3B sont teints avec 10 % de sulfate de soude et 10 % d'acétate d'ammoniaque pendant 1 heure au bouillon, puis on y ajoute 5 % d'acide acétique et on maintient encore 20 minutes à l'ébullition.

Jusqu'à présent la Manufacture Lyonnaise a présenté dans cette catégorie les colorants suivants :

Bleus lanacyl BB et R_1
Bleus marine lanacyl $B_1$2B et 3B
Violet lanacyl B.

Ces produits se distinguent par leur unité, leur solidité à la lumière, au décatissage, aux alcalis, (les teintures noircissent à la longue à la lumière) et au frottement. Ils paraissent destinés à jouer dans les bleus le même rôle que les noirs naphtol et naphtylamine dans les noirs. Étant donné qu'ils ne tachent pas au frottement, ils peuvent être intéressants pour le filé. Comme nuance, ils ne laissent rien à désirer, tant qu'on ne recherche pas la vivacité qui caractérise le bleu carmin, etc. Ces couleurs se teignent soit avec

(*a*) 10 % de sulfate de soude ou 10 % de sulfate de soude
5 % d'acide acétique 10 % d'acide acétique

comme les échantillons ci-joints, ou, pour les fils et les tissus difficiles à pénétrer avec

(*b*) 10 % d'acétate d'ammoniaque en s'en tenant aux indications de la méthode (*a*).

Comme méthodes générales, la Manufacture lyonnaise recommande :

(*a*) De garnir le bain avec le sulfate de soude, l'acide acétique et le colorant, d'entrer à tiède, de monter au bouillon, d'y rester une demi-heure, puis d'ajouter à nouveau 5 % d'acide acétique étendu et de maintenir encore 15-20 minutes au bouillon.

(*b*) D'employer l'acétate d'ammoniaque, préparé avec

200 grammes d'acide acétique à 30 % ou 6° Bé
500 grammes d'ammoniaque 24° Bé

comme nous l'avons dit ci-dessus.

Plus les nuances à teindre sont claires et la marchandise difficile à pénétrer, plus la teinture devra être menée lentement. Comme précautions à prendre, il ne faut pas ajouter l'acide trop rapidement ni entrer à une température trop élevée, sans quoi l'on risque une pénétration insuffisante, le colorant tirant trop rapidement. Le bouillon prolongé n'est pas préjudiciable à ces couleurs. Les couleurs lanacyl peuvent se teindre avec d'autres colorants acides.

Elles supportent un décatissage normal (sous faible pression). On fait bien de terminer la teinture par addition de 1 % de sulfate de cuivre lorsqu'on tient à élever la pression au vaporisage. Les sels de cuivre n'altèrent pas les nuances, ce qui explique qu'on peut teindre dans des récipients de cuivre.

Les couleurs lanacyl se combinent entre elles ainsi qu'avec les noirs napthol 3B, 12B, le noir bleu naphtol R, le cyanol, les écarlates de crocéïne, l'orangé, en donnant avec ce dernier colorant surtout et avec les lanafuchsines de beaux bruns solides pour confection et de bonnes nuances pour tapis, solides à la lumière. En combinaison avec d'autres couleurs acides, on obtient par exemple un beau havane avec 1,2 % de bleu lanacyl R, 1 % de lanafuchsine SG et 2 1/2 % d'orangé II.

Échantillon n° 5 (planche II). — (Kalle et Cie).

Le tissu a été foulardé en β-naphtol et imprimé avec de l'α-naphtylamine diazotée, puis foulardé en deux passages avec une solution contenant

1/2 grammes de bleu napthamine 5B et
5 — de phosphate de soude par litre.

Comme on le voit, les effets obtenus se distinguent par une grande simplicité d'opération, et donnent un article imitation grenat sur indigo très acceptable.

Le bleu naphtamine GB est un dérivé de l'acide K et de la dianisidine tétrazotée. L'acide K lui-même a la constitution.

H²Az OH — SO³H — HO³S (formule)

Il est obtenu avec l'acide naphtalinetrisulfonique, engendré lui-même par sulfonation de l'acide naphtalinedisulfonique 1 : 5 qui lui-même se forme à basse température avec l'acide sulfurique fumant, nitration, réduction et fusion alcaline, d'après le schéma :

SO³H — SO³H — HO³S (formule)

SO³H, HO³S → SO²H, SO³H, HO³S → O²Az, SO³H, SO³H, SO³H →

H²Az, SO³H, SO³H, SO³H → H²Az, OH, SO³H, SO³H

Il a comme isomère un acide amidonaphtol disulfonique découvert par Fischesser.

AzH^2 OH

HO^3S

SO^3H

Les couleurs naphtamine en général se distinguent des dérivés correspondants de l'acide H diamine par leurs nuances plus rouges et leur rendement colorant plus élevé. Ils se diazotent aisément et se rongent très facilement au sel d'étain. La solidité à la lumière des couleurs naphtamine est bonne. La marque 5 B est la plus verte de la série des bleus naphtamine. Comme l'acide H, l'acide K est susceptible de former, à molécules égales avec des tétrazoïques, des produits intermédiaires, aptes à se copuler ensuite avec un autre naphtol ou amidonaphtol, une amine ou leurs dérivés, en donnant ainsi toute une série.

Le bleu naphtamine 5B est une poudre bleue, soluble dans l'eau en bleu assez pur, dans l'acide sulfurique concentré en bleu vert, d'où l'eau le précipite en flocons bleus.

Le sel d'étain et l'acide chlorhydrique le réduisent.

L'*Echantillon n°* 6 (planche II) (Kalle) représente une combinaison de bleu acide de Biebrich avec de l'écarlate de crocéine 3B X et du jaune azoïque sur damassé mi-laine mi-soie.

Le bleu acide de Biebrich peut être employé dans la teinture du Gloria, des tissus mi-laine mi-soie damassés, etc, en vue d'obtenir des effets mono ou polychromes, selon qu'on élève la température du bain de teinture lentement ou rapidement au début [1].

L'échantillon a été teint avec

0,9 % d'écarlate de crocéine 3B X (Kalle et Cie)
0,9 % de jaune azoïque »
0,2 % de bleu acide de Biebrich. »

sur bain acide.

On travaille d'abord à 50°C, puis peu de temps à l'ébullition.

Les effets obtenus proviennent de la différence d'affinité des colorants employés pour les diverses fibres qui se trouvent dans le tissu.

Le bleu acide de Biebrich est un produit de condensation du benzhydrol ; il est en poudre vert-foncé, se dissout dans l'eau en vert-bleu et dans l'acide sulfurique concentré en jaune. La solution sulfurique vire avec l'eau du vert jaunâtre au bleu-vert. La solution aqueuse ne change pas sensiblement avec l'ammoniaque, et ne fait que la bleuir légèrement, ce qui indique une certaine solidité à la boue de Paris et aux alcalis. Ce bleu unit bien. Le jaune azoïque est obtenu par nitration de l'orangé de diphénylamine. C'est donc un mélange de cet orangé nitré et de nitrodiphénylamine. (L'orangé de diphénylamine est obtenu avec l'acide sulfanilique diazoté et la diphénylamine).

Quant à l'écarlate de crocéïne, c'est un corps tellement connu que nous ne nous y arrêterons pas (acide diazoazobenzènemonosulfonique sur acide crocéïque).

L'Echantillon n° 6 (planche II) Kalle et Cie est fait avec le même tissu que le n° 14. La laine a été d'abord teinte en bain acide au bouillon avec

0,2 % d'orangé II,

qui, dans ces conditions, monte bien plus sur laine que sur soie ; puis on a lavé, et la soie a été colorée en teignant

avec 0,45 % de bleu acide de Biebrich

sur bain acide frais.

On peut obtenir de la même manière de nombreuses combinaisons très réussies sur tissu gloria, en un ou deux bains.

Nous recommandons particulièrement ces genres pour le meuble.

L'Echantillon n° 8 (planche II) est le noir à glace à base de développateur ES (Bayer).

(1) Voir *Faerberzeitung*, 1895, 1896 p. 396.

Pl. I



Pl. II

MONITEUR Scientifique du Dr. Quesneville



CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Dosage de la glycérine.

Par **MM. W. Richardson** et **A. Jaffé**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1898, p. 330).

Il y a neuf ans, Otto Hehner a publié dans ce journal un remarquable résumé des principales méthodes pour le dosage de la glycérine. Dans ce résumé, ainsi que dans le traité de Benedikt et Lewkovitch : *Oils, Fats*, etc. le lecteur trouvera toutes les données relatives à cette question. Dans la présente note, nous nous proposons de décrire une méthode sûre et rapide pour l'analyse de la glycérine brute et des lessives résiduelles. Nous sommes d'avis qu'il est urgent d'adopter officiellement une méthode d'analyse des glycérines brutes qui sont très en demande à l'heure actuelle. Les méthodes en usage dans les laboratoires étant très nombreuses et variées, il n'y a rien d'étonnant à ce que les résultats obtenus soit très souvent discordants, au détriment du commerce et au discrédit de la science chimique.

Nous avons eu l'occasion d'analyser un très grand nombre de glycérines brutes et de lessives résiduelles, et quelquefois nous avons eu le désagrément de voir l'acheteur refuser un envoi de ces produits parce que son chimiste avait trouvé un cinquième ou un quart $^0/_0$ de glycérine de moins que nous. Pour la fabrication de la dynamite, la glycérine brute ne doit pas renfermer moins de 80 $^0/_0$ de glycérine et plus de 10,5 $^0/_0$ de sels. Nous connaissons un cas où le fabricant a refusé de prendre livraison de la glycérine parce que, d'après son chimiste, elle ne renfermait que 79,87 $^0/_0$ de glycérine ! Si l'on songe que la différence entre les résultats fournis par les meilleures méthodes d'analyse n'est jamais inférieure à 0,25 $^0/_0$, on se rendra compte de la nécessité d'adopter une méthode officielle pour l'analyse des glycérines brutes.

Nous avons étudié les différentes méthodes proposées pour le dosage de la glycérine, spécialement dans les glycérines brutes et les lessives résiduelles, et nous sommes arrivés à la conclusion que, sauf la méthode au bichromate et la méthode à l'acétine, elles ne méritent aucune confiance. Avant de parler de ces méthodes, nous croyons utile de donner l'analyse d'une glycérine brute qui représente un échantillon moyen d'un grand nombre de produits.

Glycérine	77,30	
Acides gras (à l'état de savon)	0,80	
Soude (Na^2O)	0 08	10,21 $^0/_0$ de « sels »
Carbonate de soude	2,80	
Chlorure de sodium	6,86	
Sulfate de soude	0,34	
Alumine et silice	0,43	
Eau (avec traces de matières colorantes organiques)	11,69	
	100,00	

Il semble un peu étonnant qu'on puisse éprouver quelque difficulté à doser les sels contenus dans une glycérine brute. Et cependant, comme l'a déjà montré Hehner, différents chimistes obtiennent des résultats très divergents avec un seul et même échantillon. Pour doser les sels, nous évaporons 2,5 gr. de l'échantillon dans une capsule de platine tarée, sur une petite flamme. Lorsque le résidu devient sec, nous le carbonisons en chauffant pendant quelques secondes à une température peu élevée. La cendre noire est épuisée par l'eau, et le résidu insoluble est recueilli sur un très petit filtre. Après avoir été lavé deux ou trois fois, le résidu, avec le filtre, est incinéré dans la capsule de platine employée précédemment, la solution est filtrée, et les eaux de lavage réunies sont versées dans la capsule, évaporées à siccité ; le tout est légèrement calciné et pesé.

La méthode de Richmond, qui consiste à traiter le résidu carbonisé par l'acide sulfurique avant l'incinération et à multiplier le poids de la cendre par 0,8, est pour le moins hasardée. Bien qu'elle puisse fournir de bons résultats dans la majorité des cas, son emploi conduit quelquefois à des erreurs considérables.

La méthode usuelle, pour le dosage de la cendre, consiste à incinérer la glycérine jusqu'à ce que le résidu soit blanc. Cette méthode est très lente et si l'on cherche à la rendre plus expéditive en forçant l'incinération, on est sûr d'avoir une perte considérable de sels par volatilisation.

Les résultats fournis par la simple méthode que nous avons décrite plus haut sont toujours concordants, et il est à souhaiter que cette méthode devienne officielle.

Le meilleur et le plus expéditif des procédés de dosage de la glycérine est basé sur l'oxydation par le bichromate de potasse en présence d'un excès d'acide sulfurique. Ce procédé est dû à Legler et Hehner. Le premier basait ses calculs sur la perte d'acide carbonique ; le second détermine la perte de bichromate par titrage avec une solution de sulfate ferroso-ammoniacal.

$$3C^3H^8O^3 + 7K^2Cr^2O^7 + 28H^2SO^4 = 7K^2SO^4 + 7Cr^2(SO^4)^3 + 40H^2O + 9CO^2.$$

Il est incontestable que le second procédé est à la fois plus exact et plus rapide, en même temps qu'il se prête au dosage de la glycérine en solution étendue. Nous avons considérablement modifié le procédé Hehner. Nous trouvons, par exemple, inutile de chauffer pendant 2 heures avec le bichromate ; 20 minutes suffisent, si l'on emploie une solution concentrée.

Dosage de la glycérine dans la glycérine brute

25 grammes du produit sont étendus d'eau de manière à avoir un volume de 50 centimètres cubes, et 25 centimètres cubes de la solution ainsi obtenue sont précipités par 7 centimètres cubes de la solution officinale d'acétate basique de plomb. Le mélange est filtré sur un bon filtre, et la portion filtrée est reçue dans un ballon de 250 centimètres cubes de capacité. On lave à plusieurs reprises avec environ 150 centimètres cubes d'eau froide. Le plomb en excès est précipité par une grande quantité d'acide sulfurique étendu. Après avoir ajouté de l'eau jusqu'au trait et agité, on jette le liquide sur un filtre sec, et on prend 20 centimètres cubes de la solution filtrée (représentant 2 grammes de glycérine brute) que l'on introduit dans un verre recouvert d'un entonnoir à courte tige. On ajoute 25 centimètres cubes de solution normale de bichromate et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré.

On chauffe pendant 20 minutes pour compléter l'oxydation. Après refroidissement, on étend d'eau de manière à avoir 250 centimètres cubes, et l'on titre cette solution avec 20 centimètres cubes d'une solution contenant 2,982 °/₀ de sulfate double de fer et d'ammoniaque, en employant, comme à l'ordinaire, le ferricyanure de potassium comme indicateur.

La portion de la solution ferroso-ammoniacale employée représente 0,01 gr. de glycérine. Par conséquent, si A est le nombre de centimètres cubes de bichromate employés et x la teneur °/₀ en glycérine de la solution, on a :

$$x = \left(0,25 - \frac{250}{A}\, 0,01\right) \times 500$$

(0,25 est l'équivalent de glycérine représenté par les 25 centimètres cubes de la solution de bichromate à 74,86 gr. par litre).

Le tableau ci-dessous indique les pourcentages de glycérine pure correspondant aux centimètres cubes de la solution de bichromate.

GLYCÉRINE DANS LES GLYCÉRINES BRUTES

Solution de bichromate centimètres cubes	Glycérine °/₀	Solution de bichromate centimètres cubes	Glycérine °/₀	Solution de bichromate centimètres cubes	Glycérine °/₀
24,0	72,95	25,8	76,55	27,6	79,71
24.1	73,13	25,9	76,74	27,7	79.90
24.2	73,35	26,0	76,93	27,8	80,04
24,3	73,55	26,1	77,10	27,9	80,20
24,4	73,75	26 2	77,29	28,0	80,35
24,5	73,98	26,3	77,47	28,1	80,52
24,6	74,19	26,4	77 65	28,2	80,77
24.7	74,39	26,5	77,835	28,3	80,85
24,8	74,59	26.6	78.00	28,4	81,00
24,9	74,80	26,7	78,18	28.5	81,15
25,0	75,00	26,8	78,36	28,6	81,30
25,1	75,20	26,9	78,53	28,7	81,45
25,2	75,40	27,0	78.70	28,8	81,60
25,3	75,60	27,1	78,77	28,9	81,75
25,4	75,79	27,2	79,04	29.0	81,90
25 5	75,28	27.3	79,21	29,1	82,05
25 6	76,17	27,4	79.38		
25,7	76,36	27,5	79,55		

Pour l'analyse des lessives résiduelles, nous prenons 2,5 gr. que nous étendons à 50 centimètres cubes. Les chlorures et les impuretés organiques sont précipités par un léger excès de solution d'acétate basique de plomb. Pour le reste de l'opération, on procède comme dans le cas précédent, avec cette différence qu'on sépare le sulfate de plomb par le filtre et concentre la portion filtrée à 25 centimètres cubes avant d'ajouter le bichromate et l'acide sulfurique.

Pour montrer combien, dans les conditions que nous venons de préciser, l'oxydation est rapide, nous citerons les résultats suivants :

	Température, 210°F Durée de la chauffe	Glycérine °/₀
1	5 minutes	77.15
2	15 »	77,30
3	20 »	77,30

Nous avons trouvé qu'il était inutile d'ajouter de l'azotate d'argent à la glycérine brute, comme le recommande Hehner. Nous avons constaté que, somme toute, la quantité de glycérine trouvée était même un peu plus grande lorsqu'on employait l'oxyde d'argent et le sous-acétate de plomb que lorsqu'on employait cette dernière substance seule. Le plomb élimine toute trace de matière colorante, et, dans notre procédé, la présence de chlorures n'exerce aucune action sur le titrage.

Des glycérines brutes artificielles ont été préparées en faisant dissoudre, dans de l'eau contenant 0,097 gr. de glycérine, des quantités de sel variant de 2,5 à 7,5 °/₀ et des quantités de savon variant de 0,20 à 1 °/₀. Trouvé dans trois analyses : 0,095, 0,095 et 0,099 de glycérine.

GLYCÉRINE DANS LES LESSIVES RÉSIDUELLES

Solution de bichromate centimètres cubes	Glycérine %	Solution de bichromate centimètres cubes	Glycérine %	Solution de bichromate centimètres cubes	Glycérine %
12,6	2,064	19.6	2.900	26,6	6,24
12,8	2,187	19,8	4.950	26,8	6,27
13,0	2.308	20,0	5,000	27,0	6.30
13.2	2,428	20.2	5,050	27,2	6.32
13,4	2.540	20,4	5,100	27,4	6,35
13,6	2,648	20 6	5.140	27,6	6,37
13,8	2,756	20,8	5,170	27,8	6,40
14,0	2.860	21,0	5,240	28,0	6,43
14,2	2.960	21,2	5,280	28,2	6,45
14,4	3.050	21.4	5,320	28,4	6 48
14,6	3.150	21,6	5,370	28.6	6.50
14,8	3.240	21.8	5.410	28,8	6.54
15,0	3,330	22.0	5.450	29,0	6,55
15,2	3,420	22,2	5.490	29,2	6.57
15,4	3,508	22 4	5,530	29,4	6,60
15,6	3.590	22,6	5.570	29,6	6.62
15,8	3,670	22.8	5,610	29,8	6,64
16,0	3,750	23.0	5,650	30.0	6.66
16,2	3,820	23,2	5,690	30,2	6 69
16,4	3.900	23,4	5.720	30,4	6,70
16,6	3,970	23.6	5.760	30.6	6.74
16.8	4,040	23,8	5,800	30,8	6.75
17,0	4.120	24.0	5.830	31.0	6,76
17,2	4,180	24.2	5,860	31.2	6.79
17,4	4,250	24.4	5,900	31,4	6,81
17.6	4,320	24,6	8,930	31,6	6.83
17,8	4,380	24.8	5,960	31,8	6,85
18.0	4,440	25,0	6 000	32,0	6 87
18.2	4.500	25.2	6.030	32,2	6,89
18,4	4,560	25.4	6,060	32.4	6,91
18,6	4.690	25,6	6 090	32,6	6,93
18,8	4,680	25,8	6,120	32.8	6,95
19,0	4,740	26 0	6,150	33,0	6.97
19.2	4.790	26,2	6,180	33,2	6,98
19,4	9,840	26,4	6,210	33,4	7,00

Des solutions de savon, pures et exemptes de glycérine, ont été préparées avec les acides gras de l'huile de noix de coco, de l'huile de coton et de la graisse de mouton. En décomposant les savons par l'acide sulfurique et filtrant, les portions filtrées obtenues ne réduisaient pas le bichromate. Quelques-uns des acides solubles de l'huile de noix de coco se trouvaient sans doute dans le liquide résultant de la décomposition du savon. Mais, comme l'a montré Johnson, le bichromate de potasse en solution acide n'est pas réduit à l'ébullition par l'acide butyrique et les autres acides gras inférieurs.

On pourrait nous demander pourquoi nous ne préférons pas, à la méthode d'oxydation par le bichromate, la méthode à la triacétine qui est beaucoup plus sûre, le dérivé triacétylé de la glycérine étant un corps chimique bien défini qui ne peut être fourni par aucune autre substance. Nous apprécions fort la méthode à la triacétine, mais nous sommes d'avis que, pour l'analyse courante, elle est trop compliquée et exige trop d'attention. Si l'on n'observe pas rigoureusement les conditions voulues, les résultats obtenus ne sont pas concordants. Une glycérine pure du commerce, de 1,2601 de densité à 15°, a donné, par la méthode à l'acétine exécutée avec le plus grand soin, 97,16 % de glycérine. Mais, en faisant moins attention à des détails d'importance apparemment secondaire on n'a trouvé, par la même méthode, que 26 % de glycérine. Par contre, la méthode au bichromate, telle que nous la préconisons, exige beaucoup moins d'attention, vu que la solution de bichromate est stable et que, après l'oxydation, on peut attendre, sans inconvénient, avant d'effectuer le titrage.

On affirme qu'il existe encore de nos jours des chimistes qui emploient la méthode à l'oxyde de plomb pour le dosage de la glycérine, alors qu'il est bien évident que cette méthode ne peut donner des résultats tant soit peu exacts, que si l'on a affaire à des solutions de glycérine pure. Une glycérine pure séchée sur 20 fois son poids d'oxyde de plomb à 260° F., nous a donné 97,95 % de glycérine, résultat qui était suffisamment voisin de la vérité. Mais une glycérine brute qui a fourni 77,3 % de glycérine par notre méthode au bichromate (résultat vérifié par la méthode à l'acétine), nous a donné 81,47 % de glycérine par la méthode à l'oxyde de plomb, abstraction faite, bien entendu, du poids des sels. Cette glycérine renfermait 0,83 % de savon pur, mais même la présence de celui-ci ne réduit pas l'erreur au-dessous de 2,5 %.

La glycérine, chauffée à 130° avec de l'oxyde de plomb, perd une molécule d'eau :

$$C^3H^8O^3 - H^2O = C^3H^6O^2.$$

Par conséquent, le poids du résidu glycéryle doit être multiplié par 92/74 = 1,243 pour donner l'équivalent de l'hydrate de glycéryle, ou glycérol.

Pour pouvoir employer cette méthode dans l'analyse des glycérines brutes et des lessives résiduelles, il faudrait les concentrer, les épuiser par l'alcool absolu, et évaporer ensuite la solution alcoolique de glycérine sur de l'oxyde de plomb.

D'après notre expérience, ce procédé est non seulement fastidieux, mais il est encore sujet à des erreurs. Le chlorure de sodium, les matières organiques et surtout les savons et les matières grasses, sont tous plus ou moins solubles dans l'alcool et contribuent à fausser le résultat du dosage.

Nous avons aussi étudié les différentes modifications apportées à la méthode au permanganate pour le dosage de la glycérine. Nous n'hésitons pas à les rejeter en faveur du procédé que nous avons décrit. Le procédé de Fox et Wanklyn, même modifié par Benedikt et Zsigmondy, prête à tant d'objections qu'il est inutile d'en parler.

Cross, Bevan et Gantler dosent la glycérine en mesurant l'acide carbonique qu'elle dégage, lorsqu'elle est oxydée par le bichromate de potasse en solution acide.

Bien que cette méthode puisse fournir de bons résultats, nous estimons qu'elle est bien loin d'offrir les avantages que présente notre méthode.

La méthode de Legler paraît très simple. Cet auteur détermine l'acide carbonique, non pas par volume, mais par perte. Il se sert, à cet effet, de l'appareil de Mills. Comme le véritable appareil à acide carbonique — celui qui ne laisse échapper réellement que l'acide carbonique — est encore à inventer, nous doutons que la méthode Legler puisse donner des résultats exacts.

Pour l'analyse approximative, nous avons dressé une formule qui permet de calculer le °/₀ de glycérine d'après la densité et la teneur en sels de la glycérine brute. Les impuretés organiques, telles que les matières colorantes, matières saponifiées, etc., sont représentées par une constante qu'il faut déduire de la densité du produit brut. Cette constante est d'autant plus grande que la quantité de glycérine en présence est plus petite.

A. — Dans les glycérines brutes contenant de 78 à 83 °/₀ de glycérine, la constante à déduire est de . 0,012
B. — » » 77 à 65 » » 0,015
C. — » » 64 à 50 » » 0,023

Nous multiplions le °/₀ de sels par 0,0073, ajoutons au produit la valeur A, B ou C et déduisons la somme de la densité de la glycérine brute à 15°,5.

Exemple. — Une glycérine brute, de 1,3048 de densité à 15°,5, contenait 10,96 °/₀ de sels. La teneur en glycérine pure étant, dans un cas, inférieure à 80 °/₀, nous nous servons de la valeur A :

$$A + (0{,}0073 \times 10{,}96) = 0{,}0920$$
$$1{,}3048 - 0{,}0920 = 1{,}2128$$

D'après le tableau de Lenz, cette densité correspond à 79,39 °/₀ de glycérine. Le dosage exact a donné 79,25 °/₀ de glycérine.

Voici quelques données tirées au hasard d'un grand nombre d'analyses de glycérines brutes :

Densité à 15°,5 des glycérines brutes	Trouvé		Calculé		
	Sels °/₀	Glycérine °/₀	Densité de la solution de glycérine	Glycérine °/₀	Erreur
1,3050	10,96	79,50	1,2130	79,46	— 0,40
1,3000	10,40	79,40	1,2120	79,11	— 0,29
1,3013	10,90	81 60	1,2133	79.68	— 1.92
1,3075	10.20	83 60	1,2200	82.14	— 1,46
1,2988	10,08	79 05	1,2132	79,54	+ 0.49
1,2575	14.00	50,50	1,1323	51,20	+ 0,70
1,2950	11.48	73,67	1.1960	73.25	— 0,42
1,2916	11,60	70.00	1,1919	71,70	+ 1 70
1,2950	11,60	73 72	1,1.53	72,93	+ 0,79
1,2990	11,04	75.00	1,2034	75,89	+ 0,89
1 3018	10,90	76,55	1.2072	77,28	+ 0.63
Moyenne	79,79		74,73		— 0,06

Notre formule s'applique aux glycérines brutes contenant de 50 à 83,6 °/₀ de glycérine et de 10 à 14 °/₀ de sels, et l'erreur la plus grande ne dépasse pas 2 °/₀.

Avec un mélange d'un grand nombre de glycérines brutes, la teneur en glycérine obtenue par dosage direct, a été de 77,3 °/₀. Le calcul a donné 78,3 °/₀, soit une erreur de 1 °/₀ en plus.

Analyse de l'aldéhyde formique.

Par **M. Carl E. Smith.**

(*American Journal of Pharmacy*, d'après *Chemical News*, 1898, p. 94).

L'extension de plus en plus considérable que prend de nos jours l'emploi de l'aldéhyde formique rend nécessaire l'adoption d'une méthode normale pour l'analyse de ce produit. Pour rendre service dans la pratique, la méthode doit être simple, rapide, suffisamment exacte, et ne pas être affectée par la présence des impuretés ordinaires de l'aldéhyde formique du commerce.

J'ai cru utile d'examiner les principales méthodes proposées pour l'analyse de l'aldéhyde formique, en vue de déterminer jusqu'à quel point elles répondent aux exigences qui viennent d'être spécifiées.

Méthode a l'hydroxylamine

Cette méthode, proposée par Brochet et Cambier, est basée sur la réaction entre le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'aldéhyde formique, réaction qui aboutit à la mise en liberté d'acide chlorhydrique et à la formation de formaldoxime :

$$AzH^2.OH.HCl + CH^2O = CH^2.AzOH + HCl + H^2O.$$

D'après la quantité d'acide chlorhydrique mis en liberté, il est facile de calculer la quantité d'aldéhyde formique en présence.

Dans les expériences que j'ai faites en vue de vérifier cette méthode, j'ai suivi exactement les indications données par les auteurs, sauf en ce qui concerne la solution décinormale de soude caustique que j'ai remplacée par une solution décinormale de borax.

100 centimètres cubes d'une solution contenant 0,0864 gr. d'une solution concentrée d'aldéhyde formique ont été mélangés avec 10 centimètres cubes d'une solution à 2,5 °/₀ de chlorhydrate d'hydroxylamine (La quantité d'hydroxylamine employée représente 5 fois la quantité théorique. J'ai trouvé plus tard que ce grand excès n'était pas nécessaire, et qu'un excès de 50 °/₀ était amplement suffisant). Après 10 minutes de repos, l'acide chlorhydrique mis en liberté a été titré par la solution décinormale de soude.

Employé : 10,7 cc. NaOH (déduction faite de la quantité de soude nécessaire pour neutraliser l'acidité qui préexiste dans le chlorhydrate d'hydroxylamine), 1 centimètre cube NaOH = 0,003 gr. d'aldéhyde formique.

$$\frac{10,7 \times 0,003 \times 100}{0,0868} = 37,2\ °/_0.$$

Plusieurs expériences ont été faites en vue de déterminer la durée limite de la réaction.

Après 20 minutes de repos, le titrage a donné.	37,2 °/₀
» 45 » » »	37,3 »

D'autres essais ont montré que la réaction n'était pas accélérée en agitant le mélange, et qu'elle était pratiquement complète au bout de 7 à 8 minutes.

Les résultats obtenus csncordent très bien avec ceux fournis par les autres méthodes.

La méthode est rapide et exacte lorsqu'on se trouve en présence de solutions d'aldéhyde formique pure ; mais en présence d'autres aldéhydes ou d'acétone, les résultats sont moins exacts, ainsi que l'a montré G. Romiju (1).

Méthode a l'iode

Cette méthode a été proposée par G. Romiju. Elle est à peu près identique avec la méthode Messenger pour le dosage de l'acétone et ne peut pas être employée, par conséquent, dans le cas où la solution d'aldéhyde formique renferme de l'acétone. Je l'ai employée pour doser l'aldéhyde dans une solution pure préparée avec de la paraldéhyde formique. La solution très étendue est additionnée d'une solution décinormale d'iode en excès et de potasse caustique jusqu'à complète décoloration. Au bout de 10 minutes, on ajoute un acide étendu pour mettre en liberté l'iode, et on dose celui-ci à l'aide de l'hyposulfite de soude.

Méthode au cyanure

La méthode au cyanure appartient également à Romiju. Elle est basée sur la formation d'un produit d'addition de cyanure de potassium et d'aldéhyde formique, produit d'addition dont le cyanure ne peut plus être précipité par l'azotate d'argent. Elle exige l'emploi de solutions titrées de cyanure de potassium, d'azotate d'argent et de sulfocyanure de potassium Plusieurs essais ont montré que la méthode en question demandait beaucoup plus de soins et d'attention que les autres, et qu'elle ne pouvait fournir de bons résultats qu'entre les mains de chimistes expérimentés. J'ai donc cru inutile de poursuivre les essais.

Méthode a l'alcali fixe

Cette méthode consiste à chauffer l'aldéhyde formique sous pression avec une solution de potasse ou de soude caustique, comme on le fait pour la saponification des éthers. L'aldéhyde formique se convertit dans ces conditions en alcool méthylique et acide formique :

$$2CH^2O + KOH = CH^3OH + CHO^2K.$$

La méthode donne des résultats très satisfaisants lorsqu'on opère comme suit :

On place 3 grammes de la solution à analyser dans un fort flacon de 50 centimètres cubes de capacité, avec 25 centimètres cubes de soude décinormale, on ferme le flacon avec un bouchon de caoutchouc qu'on attache avec une ficelle, et, après avoir enveloppé le flacon dans un linge, on le plonge dans l'eau bouillante pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, on laisse refroidir et on titre la soude en excès par une solution décinormale d'acide sulfurique, avec la phénolphtaléine comme indicateur. Chaque centimètre cube de soude employé correspond à 0,06 gr. d'aldéhyde formique, soit 0,5 °/₀.

L'espace de temps nécessaire pour que la réaction s'accomplisse est beaucoup plus court qu'on ne l'indique généralement. Les résultats sont assez exacts, sauf dans le cas d'un seul produit. Le tableau suivant montre la durée de l'expérience et la température nécessaire :

Chauffé dans l'eau bouillante		Chauffé au-dessus de l'eau bouillante	
15 minutes	37,1 °/₀	15 minutes	32,5 °/₀
30 »	37,3 »	30 »	34,5 »
1 heure.	37,6 »	1 heure, ...	37,1 »
2 »	37,2 »	2 »	37,7 »
		3 »	37,3 »

(1) *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XXXVI, p. 18.

Si le chauffage est trop prolongé, la solution brunit et doit être diluée pour le titrage.

J'ai déterminé également l'influence de la présence d'acétone et d'alcool méthylique sur les résultats fournis par cette méthode.

Acétone. — 3 grammes de la solution d'aldéhyde formique, 25 centimètres cubes de soude décinormale et 0,5 cc. d'acétone pure ont été chauffés sous pression dans l'eau bouillante pendant 45 minutes. Un essai témoin, sans acétone, a été fait exactement dans les mêmes conditions. Dans l'essai additionné d'acétone, un précipité floconneux s'est formé, et le titrage par l'acide sulfurique a montré que le tiers seulement de la quantité théorique de soude décinormale a été transformé en formiate. L'essai témoin a donné un résultat normal. Je n'ai pas encore déterminé la nature de ce précipité, ni la cause de sa formation.

Alcool méthylique. — A 20 centimètres cubes d'une solution étendue d'aldéhyde formique pure, on a ajouté 1 centimètre cube d'alcool méthylique du commerce et chauffé le mélange avec de la soude décinormale, comme il a été décrit plus haut. En même temps que cet essai, on a fait un essai-témoin, sans alcool méthylique.

	I	II	III
Sans alcool méthylique.	4,65 %	4,65 %	4,71 %
Avec alcool méthylique.	4,38 »	4,35 »	»

La même expérience a été répétée avec de l'alcool méthylique pur, dont 0,8 cc. ont été ajoutés à 2,25 gr. d'une solution concentrée d'aldéhyde formique pur.

	I	II
Sans alcool méthylique.	37,3 %	37,3 %
Avec alcool méthylique	38,5 »	35,7 »

Jusqu'à présent, je n'ai trouvé aucune explication de l'influence qu'exerce sur le résultat de l'analyse la présence d'alcool méthylique.

Les principaux résultats de la méthode à l'alcali fixe résident dans l'influence préjudiciable de l'acétone et de l'alcool méthylique, ainsi que dans la possibilité d'une explosion inhérente au travail sous pression. Elle est aussi sujette à des variations dont les causes ne sauraient encore être expliquées d'une manière satisfaisante.

Méthode a l'ammoniaque

Cette méthode a été proposée pour la première fois par Legler (1). Elle est basée sur la propriété que possède l'aldéhyde formique de s'unir à l'ammoniaque pour former de l'hexaméthylènetétramine :

$$6CH^2O + 4AzH^3 = Az(CH^2)^6 + 6H^2O$$

On recommande, d'ordinaire, d'employer une solution normale d'ammoniaque, mais quelques-uns préfèrent une solution décinormale. Comme l'emploi de cette dernière implique la pesée de très petites quantités d'aldéhyde formique, je me suis borné à faire mes expériences avec une solution normale d'ammoniaque. Un seul essai a été opéré avec une solution décinormale. Il a exigé une heure, et montré que l'acide rosolique n'était pas suffisamment sensible en présence d'hexaméthylènetétramine pour donner des résultats utiles, à moins qu'on n'ait une grande habitude de ce genre d'expériences.

Expériences avec l'ammoniaque normale. — 25 centimètres cubes d'ammoniaque normale ont été mesurés au moyen d'une burette et introduits dans un flacon avec 2,25 gr de la solution d'aldéhyde formique à essayer. Le flacon a été fermé par un bouchon rodé et bien enduit de vaseline. Le mélange a été abandonné à lui-même pendant un espace de temps déterminé au bout duquel l'ammoniaque en excès a été titrée par une solution normale d'acide sulfurique, avec l'acide rosolique comme indicateur. Chaque centimètre cube d'ammoniaque normale correspondait à 0,045 gr. ou 0,5 % d'aldéhyde formique.

Titrage immédiatement.	36,0 %
Au bout de 15 minutes.	37,4 »
» 1 heure	37,5 »
» 2 »	37,5 »
» 15 »	37,4 »

D'autres essais, faits dans des flacons qui n'étaient pas bouchés hermétiquement, ont donné des résultats variables par suite de la perte d'ammoniaque par évaporation.

Essai en présence d'acétone. — Un mélange de 2,25 gr. de la solution d'aldéhyde formique, de 25 centimètres cubes d'ammoniaque normale et de 0,5 cc. d'acétone pure a été abandonné à lui-même pendant 20 minutes et titré au bout de ce temps par l'acide sulfurique normal. Un essai témoin a été fait sans acétone.

	I	II
Sans acétone	34,9 %	34,7 %
Avec acétone	34,8 »	35,0 »

Essai en présence d'alcool méthylique. — Un mélange de 2,25 gr. de la solution d'aldéhyde formique (autre solution que celle employée dans la précédente expérience), de 25 centimètres cubes d'ammoniaque normale et de 0,5 cc. d'alcool méthylique du commerce ou pur, a été traité comme il vient d'être décrit.

	I	II
Sans alcool méthylique.	37,4 %	37,4 %
Avec alcool méthylique pur	37,5 »	37,6 »
» » du commerce	36,8 »	36,9 »

(1) *Berichte*, t. XVI, p. 1333.

Ces nombres montrent que l'alcool méthylique du commerce peut abaisser légèrement le résultat du titrage, tandis que l'alcool méthylique pur et l'acétone n'exercent pas d'influence appréciable. Il en résulte que cette méthode est la seule qui soit sûre. Son seul inconvénient consiste en une légère erreur due à la perte d'ammoniaque par volatilisation. De plus, il est nécessaire de titrer fréquemment la solution ammoniacale, dont la force change rapidement. Ces considérations m'ont conduit à apporter à la méthode en question une modification qui supprime la solution normale d'ammoniaque et réduit au minimum la volatilisation de l'ammoniaque pendant l'opération.

Méthode a l'ammoniaque modifiée

On dissout 2 grammes de chlorure d'ammonium pur et neutre dans 25 centimètres cubes d'eau et on introduit dans un flacon muni d'un bon bouchon rodé. On ajoute 2,25 gr. de la solution à essayer et on laisse ensuite couler dans le flacon, au moyen d'une burette, 25 centimètres cubes d'une solution normale de potasse ou de soude. On bouche le flacon et on abandonne le mélange à lui-même pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide rosolique et on titre l'ammoniaque en excès par l'acide sulfurique normal. Chaque centimètre cube de potasse normale employée correspond à 0,5 °/₀ d'aldéhyde formique.

Les résultats ainsi obtenus concordent complètement avec ceux fournis par la méthode à l'hydroxylamine. Les réactions sur lesquelles se base ma modification peuvent être exprimées par les équations suivantes :

$$AzH^4Cl + KOH = AzH^4OH + KCl$$
$$4AzH^4OH + 6CH^2O = Az^4(CH^2)^6 + 10H^2O$$

ou

$$4AzH^4Cl + 4KOH + 6CH^2O = Az^4(CH^2)^6 + 4KCl + 4H^2O.$$

L'ammoniaque se combine à l'aldéhyde formique au fur et à mesure de sa formation, et, par conséquent, elle est peu exposée à se volatiliser. L'opération terminée, l'ammoniaque mise en liberté se trouve en quantité tellement petite, que son odeur est à peine perceptible.

Analyse de quelques produits du commerce

Echantillon I. — Incolore, contenant un précipité blanc et floconneux, probablement de paraldéhyde formique. Densité. 1,109 à 15°. Acide libre calculé en acide formique, 0,17 °/₀. Matière minérale, composée de chlorure de sodium et d'un peu de carbonate de sodium, 0,19 °/₀.

	I	II
Teneur en aldéhyde formique, par la méthode à l'ammoniaque .	37,4 °/₀	37,5 °/₀
» » à l'alcali fixe . .	37,3 »	37,6 »
» » à l'hydroxylamine.	37,2 »	37,3 »

Echantillon II. — Légèrement coloré en jaune. Contient des particules d'une matière étrangère, mais est exempt de paraldéhyde formique. Densité, 1,052 à 15°. Acide libre, 0,065 °/₀, traces d'acétone; matière minérale (oxyde de cuivre), 0,015 °/₀.

	I	II
Teneur en aldéhyde formique, par la méthode à l'ammoniaque .	34,6 °/₀	34,7 °/₀
» » à l'alcali fixe . .	35,3 »	34,7 »
» » » . .	35,6 »	34,0 »
» » à l'hydroxylamine.	34,4 »	34,6 »

La cause de la divergence de résultats dans le titrage par la méthode à l'alcali fixe est restée inconnue. Ce produit est vendu comme de l'aldéhyde formique à 40 °/₀.

Echantillon III. — Solution claire, légèrement colorée en jaune. Densité,1,057 à 15°. Acide libre, 0,07 °/₀ ; traces d'acétone ; matière minérale (oxyde de cuivre), 0,032 °/₀.

	I	II
Teneur en aldéhyde formique, par la méthode à l'ammoniaque .	35,3 °/₀	35,2 °/₀
» » à l'alcali fixe . .	35,3 »	35,2 »
» » à l'hydroxylamine.	35,0 »	35,1 »

Les produits II et III ont été probablement fabriqués directement avec l'esprit de bois, à en juger par la présence d'acétone, de cuivre, et par leur densité moins grande indiquant la présence d'un liquide léger, probablement d'alcool méthylique. Ils laissent un résidu moins considérable de paraldéhyde, lorsqu'ils sont abandonnés à l'évaporation spontanée.

Essais pour établir l'identité et la pureté de l'aldéhyde formique

La liste d'essais suivante peut rendre service dans la pratique et servir de guide à tous ceux qui voudraient se rendre compte de la qualité des produits du commerce qu'ils ont entre les mains.

La solution d'aldéhyde formique du commerce doit renfermer de 35 à 40 °/₀ d'aldéhyde absolue, dosée par la méthode à l'ammoniaque ou par sa modification.

Elle doit être transparente et incolore avoir une odeur âcre et une saveur caustique, une réaction neutre ou faiblement acide. Sa densité doit être de 1,08 environ à 15° C.

Par l'addition d'azotate d'argent ammoniacal, il doit se former un dépôt d'argent métallique. Chauffée avec la solution de Fehling, elle doit donner un precipité d'oxyde cuivreux.

Si à 2 centimètres cubes de la solution, on ajoute un volume égal de potasse caustique et 0,35 de résorcine et qu'on chauffe le mélange à l'ébullition, la coloration jaune du liquide fait place peu à peu à une coloration rouge (On prétend qu'aucune autre substance ne donne cette réaction).

Si l'on introduit 50 centimètres cubes d'acide sulfurique (densité, 1,84) dans un tube à essai avec une petite quantité d'acide salicylique et deux gouttes d'aldéhyde formique, il se produit une coloration rouge persistante.

En évaporant au bain marie 1 centimètre cube de la solution additionnée d'un excès d'ammoniaque, on obtient un résidu cristallin blanc qui, humecté par l'acide sulfurique et chauffé, dégage de nouveau l'odeur caractéristique de l'aldéhyde formique (décomposition de l'hexaméthylènetétramine en aldéhyde formique et ammoniaque).

Si l'on évapore 5 centimètres cubes de la solution à siccité, il doit rester une masse blanche qui ne laisse pas de résidu par la calcination (absence de matière minérale).

10 centimètres cubes de la solution ne doivent pas exiger plus de 0,25 cc. de potasse caustique normale pour être neutralisés (absence de plus de 0,1 °/₀ d'acide formique).

Un fil de platine propre, plongé dans la solution et porté ensuite dans une flamme non lumineuse, ne doit pas colorer la flamme en jaune (absence de sodium), ni en violet (absence de potassium).

La solution étendue de 3 fois son volume d'eau ne doit pas précipiter par l'azotate d'argent (absence de chlorures), ni par le chlorure de baryum (absence de sulfates), ni par l'hydrogène sulfuré ou le ferrocyanure de potassium (absence de métaux), ni par l'oxalate d'ammoniaque (absence de chaux).

Si, à 10 centimètres cubes d'aldéhyde formique, on ajoute 10 centimètres cubes de solution décinormale d'iode et de la potasse caustique jusqu'à décoloration, le mélange ne doit pas dégager l'odeur d'iodoforme (absence d'acétone).

Il faut garder les solutions d'aldéhyde formique dans des bouteilles foncées, à l'abri de la lumière et dans un endroit frais.

Sur l'analyse du vinaigre et sur quelques caractéristiques du vinaigre pur de cidre.

Par **M. Albert W. Smith**.

(*Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 3).

En Amérique, le vinaigre est obtenu principalement par la fermentation du cidre de pomme ou par l'oxydation de l'alcool, ce dernier ayant pour origine le maïs et le malt. Presque tous les vinaigres distillés, à peu près incolores, au moment de leur fabrication, sont ensuite colorés à l'aide du caramel pour imiter la teinte des vinaigres de cidre ou de malt.

Au point de vue chimique, la distinction entre le vinaigre de cidre et le vinaigre d'alcool, quand ils sont purs, présente peu de difficultés. Le vinaigre de cidre, sauf celui qui a été fait avec les pommes du commencement de l'été, est d'une teinte brun foncé, contient 2 1/2 à 4 °/₀ d'extrait sec et 0,30 à 0,50 °/₀ de cendres ; quand il a de l'âge, il présente une odeur agréable, aromatique, et un goût caractéristique. Le vinaigre distillé, au contraire, contient peu d'extrait sec, presque point de cendres, et, à part le goût et l'odeur qui lui sont impartis par l'acide acétique qu'il contient, il n'en a que peu ou même point. Le caramel employé pour la coloration est d'habitude préparé par la caramélisation du glucose ou à l'aide d'un extrait aqueux de grains avariés. Bien que la plupart des fabricants de vinaigre assurent énergiquement que l'emploi du caramel n'a d'autre but que de procurer à celui-ci du goût et du corps, il est certain que la seule raison plausible de cette coloration est de permettre aux revendeurs peu scrupuleux d'annoncer leurs produits comme vinaigres purs de cidre ou de malt.

La détermination de l'origine d'un vinaigre dépend donc d'une manière considérable de la quantité et de la composition de ses éléments extractifs. La position organique de ceux-ci paraît présenter bien des avantages pour opérer des différenciations, étant donnée la présence des acides maléïque, succinique, celle du sucre et de la glycérine, etc., et la détermination exacte de ces corps fournirait sans doute la meilleure base pour un jugement. Mais, jusqu'à présent, les méthodes employées pour la détermination de ceux-ci sont si longues, si ennuyeuses, et, en somme, si peu satisfaisantes, qu'il est préférable de s'adresser à l'analyse des matières minérales contenues dans la cendre du vinaigre ; pour l'analyste public, cette variante sera certainement plus avantageuse et plus pratique.

La cendre du vinaigre de cidre diffère de celle des autres vinaigres par nombre de côtés, dont quelques uns seulement, jusqu'à présent, ont été signalés (Allen : *Commercial Organic Analysis* **1**, 389 ; Cox : *Analyst*, **19**, 89).

La première particularité à noter est que la cendre du vinaigre de cidre est fusible et commence à se volatiliser à une température relativement basse. Si la cendre fond avant que tout le carbone soit brûlé, des particules de celui-ci peuvent se trouver recouvertes par le produit fondu, et résister dès lors à une oxydation subséquente. Pour obvier à cet inconvénient, il est préférable de n'évaporer à sec et de n'incinérer à la fois que de petites quantités de matière (sans dépasser 10 centimètres cubes), et de maintenir la température aussi basse que possible, tout en l'entretenant cependant assez pour opérer une combustion complète. Il ne faut pas dépasser le rouge sombre, de peur de pertes par volatilisation.

Un deuxième fait à remarquer est que la cendre du vinaigre pur de cidre donne, dans un bec de Bunsen, la réaction caractéristique des sels de potassium, sans donner parallèlement la réaction pourtant si fréquente du sodium. Tel n'est pas le cas pour les vinaigres additionnés d'une certaine quantité d'eau comme les vinaigres factices, etc.

Les cendres des vinaigres de cidre diffèrent de celles des autres vinaigres : autant qu'on a pu le constater, les premières sont très pauvres en chlorures et sulfates, et riches, au contraire, en carbonates

alcalins et phosphates. On peut déterminer rapidement et facilement chacun de ces composés par les méthodes volumétriques, et les résultats obtenus permettent de tirer des conclusions certaines sur l'authenticité des échantillons examinés. Les deux tiers environ des phosphates présents dans les cendres des vinaigres purs de cidre, sont solubles dans l'eau; au contraire, ceux qui ont une autre origine contiennent beaucoup moins de phosphates solubles. L'addition d'eau ordinaire, contenant de la chaux et de la magnésie, à du vinaigre pur de cidre, réduit la proportion des phosphates solubles par la transformation du phosphate de potassium en phosphates alcalino-terreux insolubles.

Voici comment il convient de faire l'analyse complète d'un vinaigre : Pour l'*extrait sec*, évaporer de 5 à 10 grammes de vinaigre dans une capsule de platine à fond plat et sécher à l'étuve à eau jusqu'à poids constant. Pour l'*acidité totale*, étendre 5 grammes à environ 50 centimètres cubes, titrer avec un alcali normal en employant la phénolphtaléïne comme indicateur. Le résultat obtenu est, en général, indiqué sous la rubrique « acide acétique » sans chercher à séparer celui-ci des petites quantités d'acides organiques présents.

Pour déterminer les *cendres*, évaporer à sec 10 grammes de vinaigre et calciner à basse température avec les précautions indiquées plus haut. On dissout les cendres, après les avoir pesées, et la solution est essayée pour sodium à la flamme d'un bunsen. On recherche également les sulfates et les chlorures; à moins que ces derniers ne se trouvent en plus grandes quantités que dans un type de vinaigre normal, il est inutile d'en faire la détermination en poids.

L'alcalinité de la cendre et la proportion des *phosphates* contenus sont déterminées en évaporant à sec et en calcinant 25 grammes de vinaigre ; la cendre est traitée à plusieurs reprises par de l'eau chaude; la solution aqueuse est ensuite titrée avec un acide normal en employant le méthyl-orange comme indicateur. Le résidu insoluble est ensuite repris par l'acide nitrique, le liquide est neutralisé partiellement, et le phosphore est déterminé dans chacune des solutions (aqueuse et nitrique) par le molybdate d'ammoniaque. Le précipité jaune est redissous dans l'ammoniaque, réduit avec le zinc et l'acide sulfurique, et titré finalement avec une solution de permanganate.

Tous les échantillons présentant une coloration doivent être examinés au point de vue de la matière qui les colore ; celle-ci est le plus généralement du caramel dans les vinaigres factices. Pour faire l'essai, on mélange 5 — 10 centimètres cubes du vinaigre avec 25 centimètres cubes de paraldéhyde et de l'alcool jusqu'à ce que les trois liquides n'en forment plus qu'un parfaitement homogène. Après un repos de 24 heures, le caramel se sépare en un précipité gommeux, brun foncé, lequel, après lavage avec un peu d'alcool absolu, doit présenter le goût amer du caramel et réduire abondamment la liqueur de Fehling.

ANALYSES DE 22 ÉCHANTILLONS DE VINAIGRE PUR DE CIDRE

Numéros	Acide acétique	Extrait sec	Cendres	Nombre de cc. d'acide $\frac{N}{10}$ pour neutraliser les cendres de 100 grammes vinaigre	P^2O^5 en milligr. dans la partie sol. dans l'eau des cendres de 100 gr. vinaigre	P^2O^5 en milligr. dans la partie insol. dans l'eau des cendres de 100 gr. vinaigre	P^2O^5 total, en milligr. dans les cendres de 100 gr. vinaigre	Extrait sec primitif = extrait + 1,5 fois l'acide acétique	Cendres pour 100 gr. d'extrait primitif	P^2O^5 en milligr. pour 100 p. d'extrait sec primitif.
1	5.46	2,27	0,44	43,9	22,7	16,3	39,0[1]	10.46	4,21	373
2	3,29	2,69	0,36	31,2	17,3	8 7	26.0	7,63	4,72	341
3	4,22	3.21	0,36	36,0	18.5	9,2	27,7	9,54	3,77	290
4	3,58	2.91	0.31[2]	28,4[2]	15,6	4,2	19 8[2]	8.28	3,74	239
5	3 74	2 14	0.31	36,0	17,5	7.8	25,3	7.75	4,00	326
6	4.74	2,80	0.35	31,4	18.3	6.8	25.1	9,91	3,53	253
7	4.59	2.86	0,32	32,8	19,5	13,8	33,3	11.74	2,73[2]	284
8	4,19	3 00	0,33	36,8	20,5	8,5	29,0	9.28	3,55	312
9	4,92	4.45[1]	0 38	30.8	17,8	9,5	27.3	11.83	3.21	231
10	4,63	3,30	0 40	47.2	21.3	9.8	31.1	10.24	3.90	303
11	3.24[2]	3,89	0,44	45,2	20,5	10,8	31,3	8,78	5,01	348
12	3.89	3,00	0,33	30,4	22,5	10.5	33,0	8,88	3 72	372
13	4,98	2,40	0,37	44.0	15,5	11,0	26.5	9,85	3,76	269
14	6,55	2.76	0.49	44,8	17.0	4,6	21,6	12.58	3,89	172[2]
15	4,11	2,43	0.36	28,8	21,2	5,6	26.8	8,60	4,19	312
16	7.61[1]	2,97	0.43	55,2[1]	21,0	11,0	32,0	14.38[1]	2,99	223
17	4,00	2,53	0 34	35,2	19.4	11,3	30,7	8.58	3.98	360
18	4.08	2,82	0.33	36,0	13 6[2]	19,4	33.0	8,94	3.69	369
19	4 00	2.75	0 51[1]	45.6	17,5	15,5	33.0	8.75	5,83	377[1]
20	3,80	2.50	0.50	48,8	19.9	9.0	28,0	8,20	6,09[1]	352
21	4.20	2 00[2]	0,39	44.0	19,9	9,0	28.9	8.29	4.70	348
22	4 30	2.50	0.46	40,0	22,5	10.0	22,5	8.95	5,14	365
Moyenne	4,46	2,83	0.39	38,8	19,1	10,1	28,6	9,65	4,11	310

[1] Maximum. [2] Minimum.

ANALYSES DE 27 ÉCHANTILLONS DE VINAIGRE DE CIDRE ADDITIONNÉS D'EAU OU D'ACIDE ACÉTIQUE DE DISTILLATION

Numéros	Acide acétique	Extrait sec	Cendres	Nombres de cc. d'acide $\frac{N}{10}$ pour neutraliser les cendres de 100 grammes vinaigre	P^2O^5 en milligr. dans la partie sol. dans l'eau des cendres de 100 gr. vinaigre	P^2O^5 en milligr. dans la partie insol. dans l'eau des cendres de 100 gr. vinaigre	P^2O^5 total en milligr. dans les cendres de 100 gr. vinaigre.	Extrait sec primitif = extrait + 1,5 fois l'acide acétique	Cendres pour 100 gr. d'extrait primitif	P^2O^5 en milligr. pour 100 gr. d'extrait sec primitif
1	4,10	2,64	0,53	24,4	néant	8,4	8,4	8,79	6,3	95
2	4,21	2,94	0,47	10,8	15,2	8,1	23,3	9,25	5,08	252
3	4.11	2.50	0,28	24,4	4,4	4,0	8,4	8,66	3.23	97
4	3.84	2,35	0,30	9,8	4,4	20,2	24,6	8,41	3,70	303
5	4.31	2,10	0,27	24.0	12.8	8.5	21,3	8,56	3,15	249
6	4,26	2.41	0,27	26.8	15,0	5,0	20,0	8,80	3,07	227
7	4,15	2.35	0,27	29,6	»	»	»	8,58	3,15	»
8	4 07	2.14	0,27	27,6	»	»	»	8,24	3,27	»
9	4,01	2.09	0,26	23.0	12,0	5,0	17,0	8,10	3,21	240
10	3,84	2,06	0,26	26,4	»	»	»	7,82	3,33	»
11	3,43	1,69	0,25	18,8	12,0	12,0	24,0	6,83	3,66	351
12	4,46	2,99	0,25	16,6	6,0	3,0	9,0	9,68	2,58	94
13	3.73	1.21	0,25	1,4	néant	7.5	7.5	6,81	3,67	110
14	3,97	1,91	0.24	22 8	5,3	8,8	14.1	6,86	3,50	205
15	4,83	2,20	0 24	21,6	11,4	15,8	27,2	9,44	2,54	288
16	3 68	2,45	0.23	15.6	8,6	6,6	15,2	7,97	2,88	191
17	4,00	1,74	0.22	25,2	5,8	8,4	14,2	7.74	2,84	183
18	3,65	1,42	0,20	17,6	»	»	»	6,89	2,90	»
19	4,70	2,14	0,20	13.4	10,0	10,5	20,5	9,19	2.18	223
20	3.01	3.41	0,20	20,8	»	»	»	7,92	2,53	»
21	3,84	1,90	0,20	27,6	5,2	15,2	20,4	7,66	2.61	266
22	4,10	1,20	0,18	14,4	5,0	3,0	8,0	7,35	2,45	109
23	3.88	1,57	0.18	13.0	»	»	»	7.39	2 43	»
24	3 74	1,41	0,17	9.6	»	»	»	7,02	2,42	»
25	4,62	2,02	0.17	11,2	5,8	3,0	8,0	8,95	1,90	89
26	3 44	1,19	0,14	14.0	»	»	»	6,35	2,20	»
27	4,03	1,64	0,14	7,4	traces	4,5	4,5	7,68	1,83	59
Échantillon de vinaigre de pommes séchées et de glucose										
»	4,29	3,89	0,25	21,0	»	»	5,5	10,33	2,42	53,0
Échantillon de vinaigre de cidre et de jus de raisin										
»	4,54	2,77	0,30	34,0	»	»	4,0	9,58	3,13	42,0
Quatre échantillons de vinaigre de malt										
Anglais	5,90	2,21	0,28	6,0	»	»	12,5	11,06	2,53	113.0
Américains	5,16	2,67	0,26	6 0	»	»	9,0	10,41	2 50	86 0
»	4,40	2,04	0,23	5,6	»	»	9,2	8.64	2,66	106,0
»	4,01	1,75	0,20	4,4	»	»	9,5	7,76	2,58	122
Soixante-cinq échantillons de vinaigre distillé										
Moyenne	3,84	0,38	0,06	1,10	néant	traces	»	»	»	»
Max.	5,99	0,78	0,15	5,60	»	»	»	»	»	»
Min.	2,87	0,14	0,01	0,00	»	»	»	»	»	»

Dans les colonnes 1, 3, 5 et 8 des Tables ci-dessus, les résultats sont donnés en grammes pour 100 grammes de l'échantillon. Dans la colonne 4, se trouvent les nombres de centimètres cubes d'acide $\frac{N}{10}$ nécessaires pour neutraliser la solution aqueuse de la cendre fournie par 100 grammes de vinaigre. Dans les colonnes 5 et 6, figurent les nombres exprimant en milligrammes les quantités d'acide phosphorique P^2O^5 respectivement contenues dans la solution aqueuse et dans le résidu insoluble dans l'eau de la cendre obtenue avec 100 grammes de l'échantillon. La colonne 7 contient la somme de ces deux quantités.

Sous le n° 8 sont inscrits ceux que Hehner (*Analyst* **16**, 82) appelle « extraits primitifs » : ces nombres s'obtiennent en multipliant les quantités trouvées pour l'acide acétique par 1,50 et ajoutant au produit le poids total de l'extrait. D'après Hehner, 3 parties de sucre fourniraient 2 parties d'acide acétique à la suite des fermentations alcoolique et acétique, ceci étant approximativement le rendement théorique représenté par :

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{180} \longrightarrow 2C^2H^5.OH \longrightarrow \underbrace{2H.C^2H^3O^2}_{120}$$

Donc, en multipliant la quantité d'acide acétique trouvée par le rapport de 2 à 3, on obtient environ la quantité théorique de sucre dont il dérive. En ajoutant au nombre trouvé ainsi pour le sucre le poids de l'extrait sec du vinaigre examiné, il serait donc possible d'en déduire celui de l'extrait du liquide non fermenté qui a produit le vinaigre. Malheureusement, de pareilles déductions sont fort loin d'être exactes ; il se produit différentes pertes pendant la fermentation, puis par la volatilisation de l'alcool et de l'acide acétique, si bien que le rendement n'est que de 50 à 75 % seulement du rendement théorique. Enfin, la perte dépend beaucoup des différents procédés employés et même, dans des procédés identiques, du soin qui est apporté par chaque industriel dans les différentes phases de la fabrication. De plus, pendant la fermentation, puis dans la période de repos, les matières albuminoïdes et d'autres constituants encore se déposent en quantités considérables. Donc, les calculs qui seraient basés sur l'hypothèse de Hehner auraient peu de valeur, et si de l'acide acétique provenant directement de l'alcool avait été employé pour frauder du vinaigre de cidre ou de malt, ces calculs deviendraient décidément trompeurs.

Les nombres des colonnes 8, 9 et 10 sont donnés principalement pour permettre la comparaison avec des analyses antérieures qui ont été données sous cette forme. Dans la colonne 9, les pourcentages des cendres rapportés aux matières extractives primitives données sous le n° 8 sont obtenus en divisant le pourcent des cendres de la colonne 3 par celui des matières extractives primitives, et en multipliant finalement par 100. Enfin, dans la colonne 10 se trouvent, en milligrammes, les quantités d'anhydride phosphorique contenues dans 100 grammes de matières extractives primitives.

Parmi tous ces résultats, la quantité des cendres, l'alcalinité de celles-ci et la proportion des phosphates solubles contenus sont remarquablement identiques dans les différents échantillons de vinaigre pur de cidre. En comparant ces trois genres de résultats avec les autres caractéristiques énumérées ci-dessus, on peut différencier bien nettement le vinaigre pur de cidre de toutes les autres variétés commerciales, et fixer une base propre à déterminer soit la quantité d'acide acétique provenant de l'oxydation de l'alcool, soit la quantité d'eau dont a pu être additionné un vinaigre de cidre pur.

Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide tartrique.

Par **M. John Moszczenski.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1898, p. 215).

La méthode employée presque exclusivement aujourd'hui pour le dosage de l'acide tartrique est celle de Goldenberg. Cette méthode consiste à décomposer la substance contenant l'acide tartrique par l'acide chlorhydrique et à faire bouillir la liqueur filtrée avec du carbonate de potasse. Dans ces conditions, la chaux se précipite en même temps que tous les acides combinés au potassium. On filtre de nouveau et l'on traite la solution claire par l'acide acétique, de manière à transformer le tartrate neutre de potasse en bitartrate qui est presque insoluble dans l'alcool fort. On précipite donc ce bitartrate par l'alcool concentré, on le filtre et on le lave avec le même réactif. La proportion de crème de tartre pure contenue dans le précipité est déterminée par un titrage à la potasse caustique.

Il est évident que la crème de tartre obtenue par cette méthode se trouve souillée par toutes les substances de l'échantillon primitif qui sont solubles dans l'acide chlorhydrique, non précipitables par le carbonate de potasse et insolubles dans l'alcool concentré. Outre le fer et l'alumine, les principales de ces impuretés sont des matières pectiques que l'on rencontre en assez forte proportion dans les lies de vin, et qui faussent certainement les résultats du titrage, surtout lorsqu'elles ont été soumises à l'ébullition en présence de carbonate de potasse, comme l'indique la méthode ci-dessus décrite.

On parvient à éviter la présence de ces matières pectiques dans le précipité de bitartrate en suivant la méthode suivante, qui présente, en outre, l'avantage de fournir des résultats exacts en moins de temps.

La substance contenant l'acide tartrique est traitée par l'acide sulfurique dilué, puis par l'alcool qui dissout à la fois l'acide tartrique et l'excès d'acide sulfurique présent dans la liqueur. On filtre une portion de ce liquide alcoolique et on l'additionne d'une solution alcoolique d'acétate de potasse qui précipite tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate de potasse et l'acide tartrique à l'état de crème de tartre. Le précipité est filtré, lavé à l'alcool fort, et finalement soumis au titrage.

L'échantillon doit être finement pulvérisé et traité par une quantité suffisante d'acide sulfurique (environ 10 à 15 %). Il faut éviter avec soin tout excès notable de ce réactif, afin de ne pas augmenter inutilement le volume du précipité final, composé, comme je l'ai dit, de crème de tartre et de sulfate de potasse. La proportion d'acide sulfurique à employer varie suivant la nature des échantillons soumis à l'analyse. Une molécule de bitartrate de potasse exige 1,7 molécule d'acide sulfurique H^2SO^4 (soit 10 %) pour sa décomposition complète en acide tartrique et sulfate de potasse. Bien entendu, le tartrate de chaux exige moins d'acide sulfurique. Avec les substances ordinaires (lies de vin), on emploiera 26 centimètres cubes d'acide sulfurique à 13 % pour 5 grammes de substance. Ces proportions seront les mêmes pour les tartres bruts et les crèmes de tartre du commerce.

Il est inutile de prolonger l'action de l'acide sulfurique sur l'échantillon soumis à l'essai. En quelques minutes la décomposition est complète si l'on agite avec soin le mélange. On fait alors passer le liquide trouble dans une fiole, on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'alcool marquant au moins 90°, et, après avoir agité, on filtre une portion du mélange. Pour 5 grammes de substance, on complète à 250 centimètres cubes, et l'on filtre 200 centimètres cubes du liquide ; mais ces proportions peuvent être modifiées sans crainte de changer les résultats. Il suffira, dans ce cas, de modifier convenablement le

terme correctif dont je parlerai tout à l'heure. D'autre part, la solution alcoolique renfermant l'acide tartrique et l'acide sulfurique ne doit pas être abandonnée trop longtemps au repos, sans quoi les résultats seraient trop faibles, probablement par suite de la formation d'un éther éthylique de l'acide tartrique qui ne serait pas transformé ultérieurement en crème de tartre par l'acétate de potasse.

La solution filtrée est reçue dans une capsule de porcelaine additionnée d'une quantité suffisante d'acétate de potasse et agitée avec soin. Pour diminuer la solubilité du bitartrate de potasse formé dans l'alcool, on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution concentrée de chlorure de potassium. Si l'on opère sur un échantillon de lie de vin, il est très facile de noter le point où la quantité d'acétate de potasse est insuffisante : la teinte passe du rouge au rose bleuté. Lorsque le précipité est rassemblé, on décante une petite quantité de la liqueur claire dans un tube à essais et on l'additionne de quelques gouttes d'acétate de potasse. S'il ne se produit plus de précipité, on abandonne le tout au repos pendant six heures, puis on filtre le précipité, on le lave à l'alcool fort et on le soumet au titrage.

Si, en remplissant la fiole jaugée au début de l'opération, on n'a pas tenu compte du volume des matières solides en suspension, il faut soumettre le résultat final à une correction correspondante. Pour les lies, la correction est de 1,2 c. c. pour 5 grammes de substance.

Une autre correction est d'ailleurs nécessaire, par suite de la solubilité partielle du bitartrate de potasse dans l'alcool. En opérant sur 5 grammes de substance, complétant le volume à 250 centimètres cubes et filtrant 200 centimètres cubes de la solution ainsi préparée, la perte en acide tartrique est de 0,320, chiffre qu'il faut ajouter au résultat.

Les résultats fournis par cette méthode sont inférieurs de quelques dixièmes pour cent à ceux que fournit la méthode de Goldenberg. Il serait difficile de dire laquelle des deux est la meilleure, puisqu'il est impossible de préparer artificiellement des mélanges de composition analogue à celle des lies de vins et autres produits bruts du commerce.

Un mélange contenant 50 °/₀ de crème de tartre et 50 °/₀ d'oxalate de potasse m'a donné à l'analyse 55 °/₀ de crème de tartre. Un autre mélange contenant 75 °/₀ de crème de tartre et 25 °/₀ d'oxalate de potasse m'a donné 77,25 °/₀ de crème de tartre. Le même mélange, analysé d'après la méthode de Goldenberg, m'a donné 79,72 °/₀ de crème de tartre.

La présence d'acide phosphorique conduit à des résultats trop élevés. Mais, ici encore, les résultats fournis par ma méthode semblent moins altérés par la présence de ce corps. D'ailleurs, les expériences que j'ai faites à ce sujet m'ont montré que l'erreur provenant de la présence de l'acide phosphorique est presque quantitative. En d'autres termes, le résultat est trop fort de 1 molécule d'acide tartrique pour chaque molécule d'anhydrique phosphorique P^2O^5 présent dans le mélange. Si ce point était acquis d'une façon certaine, la méthode que j'ai décrite serait d'un usage très précieux pour l'analyse des eaux-mères et sous-produits de la fabrication de l'acide tartrique. On sait, en effet, que tous ces produits renferment de fortes proportions d'acide phosphorique.

Prenons, par exemple, le cas des eaux-mères obtenues dans la fabrication de l'acide tartrique. Ces liquides contiennent déjà de l'acide sulfurique libre : il n'est donc pas besoin d'en ajouter. On étend un volume connu de cette liqueur à 500 centimètres cubes au moyen d'alcool fort, on agite et l'on filtre immédiatement. On prélève 200 centimètres cubes du liquide clair que l'on précipite par l'acétate de potasse et l'on termine l'analyse comme je l'ai indiqué précédemment. D'autre part, on détermine l'acide sulfurique libre par un titrage direct sur 250 centimètres cubes de la même liqueur filtrée.

Pour les eaux-mères relativement pures, il est inutile de corriger les résultats. Pour les vieilles solutions acides, on peut tenir compte du volume du précipité fourni par l'addition d'alcool ; mais cette correction varie trop avec les différents genres de fabrication pour que je puisse indiquer ici des chiffres précis à ce sujet.

Si l'on opère comme je l'ai indiqué, et si l'on emploie au début de l'analyse une quantité connue d'acide sulfurique, on peut calculer la quantité d'acide tartrique contenu dans l'échantillon à l'état de bitartrate de potasse. Nous avons, en effet (en représentant par T le radical tartrique) :

$$2x\text{KTH} + y\text{KT} + p\text{H}^2\text{SO}^4 + x\text{K}^2\text{SO}^4 + y\text{CaSO}^4 + (2x + y)\text{H}^2\text{T} + (p - x - y)\text{H}^2\text{SO}^4$$

On commence par déterminer l'acidité totale (acide tartrique + acide sulfurique) dans la solution alcoolique filtrée. En retranchant de cette acidité celle correspondant à l'acide sulfurique employé, on a l'acidité correspondant à la crème de tartre de l'échantillon. Toutefois, cette méthode serait longue et ne présenterait jamais aucune garantie d'exactitude.

Sur l'analyse des matières tartreuses brutes.

Par **M. J. Schafer.**

(*Chemiker Zeitung*, 1898, p. 255).

Parmi les procédés de dosage de l'acide tartrique dans les matières tartreuses, le plus employé est le procédé de Goldenberg, procédé qui repose sur la mise en liberté de l'acide tartrique par l'acide chlorhydrique. L'acide libre est transformé, au moyen de carbonate de potassium, en sel potassique neutre. Le liquide est évaporé à un petit volume (10 centimètres cubes) et additionné d'acide acétique glacial, ce qui provoque la précipitation de grumeaux de tartre Pour rendre la précipitation complète, on ajoute un volume déterminé d'alcool à 96 °/₀, on laisse reposer quelque temps, on jette sur un filtre. Le précipité est lavé, dissous dans l'eau chaude, et la solution ainsi obtenue est titrée à chaud avec la soude normale.

Tel est, brièvement exposé, le procédé original qui a rapidement acquis droit de cité dans la plupart

des laboratoires. Cependant on trouve, avec ce procédé, une quantité d'acide tartrique plus forte que celle renfermée dans la matière brute examinée, et cette erreur, relativement faible, est considérablement augmentée lorsque l'on ne travaille pas d'après la recette originale. C'est ainsi que Möslinger a imaginé certaines modifications qui déterminent de grands écarts. Cet auteur emploie, pour observer la marche de titrage, du papier d'azolithmine à nuance violette, à la place de papier de tournesol rouge : il laisse le précipité formé par l'action de l'acide acétique glacial toute une nuit dans la liqueur acéto-alcoolique, tandis que la méthode de Goldenberg ne recommande qu'un repos assez court ; pour précipiter le tartre, il fait usage de 5 centimètres cubes d'acide acétique glacial, tandis que la recette originale ne parle que de 2 à 2, 5 centimètres cubes.

En employant le papier d'azolithmine bleu, on titre jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, déposée sur le papier, ne produise plus de coloration rouge, tandis que, avec le procédé original, on s'arrête lorsqu'une goutte détermine une légère coloration bleue sur le papier de tournesol rouge. Dans le cas d'acides minéraux, il n'y a pas de différence entre ces deux indicateurs, mais il en est tout autrement, lorsqu'il s'agit de tartre : ici le moment du passage du rouge au bleu est retardé. Ceci s'applique au tartre chimiquement pur. Mais lorsque l'on a affaire à des tartres bruts ou à la lie de vin, d'autres facteurs encore interviennent et augmentent les difficultés du titrage. Le précipité provoqué par l'acide acétique glacial renferme, à côté du tartre et du chlorure de potassium, d'autres corps qui consomment une certaine quantité de liqueur alcaline et qui donnent une réaction douteuse. C'est ainsi qu'il arrive fréquemment que le papier de tournesol rouge est déjà manifestement bleu, tandis que le papier d'azolithmine est encore rouge. La différence entre les deux points finaux atteint parfois, surtout avec des produits pauvres, 1,5 à 2 %.

Le temps pendant lequel on abandonne le précipité provoqué par l'acide acétique glacial a également une influence considérable sur les résultats de l'analyse. J'ai constaté que la précipitation est complète déjà au bout d'un quart d'heure, et qu'en prolongeant le repos on obtient des résultats trop forts, par suite de la formation d'un précipité floconneux qui sature une certaine quantité de liqueur alcaline. Voici, du reste, quelques exemples fort instructifs.

	Acide tartrique trouvé après un repos de		
	1/4 d'heure %	3 heures %	12 heures %
Lie française	23,24	23.47	24,27
Lie espagnole	24,93	25.17	26,16
Lie portugaise	24,22	24,67	25,29
Lie de provenance inconnue	15.45	15.67	16.27
Tartre portugais	54,22	54,64	54.94
Lie portugaise	22,80	23 00	23.50
Lie espagnole	28,27	28,68	29,36
Lie française	27,88	28,17	28,66
Lie algérienne	21,87	22,57	22,87

Mais en épuisant, avant l'analyse, les matières avec un mélange d'éther et d'alcool, on peut abandonner le précipité à un repos prolongé, sans que les résultats soient majorés. Voici, à ce sujet, quelques chiffres.

	Acide tartrique trouvé	
	en filtrant immédiatement %	après un repos de 12 heures %
Lie italienne	29,33	27,38
Lie espagnole	25,27	25,37
Lie espagnole	28,60	28,70
Lie algérienne	22,33	22,33

Les petits écarts sont dus aux erreurs inévitables d'analyse.

Mes recherches me permettent donc de tirer les conclusions suivantes :

1° Le terme du titrage sera constaté à l'aide de papier de tournesol d'un rouge pâle ;

2° L'opération est terminée lorsqu'une goutte de liqueur déposée sur ce papier détermine un cercle légèrement bordé de bleu ;

3° Aussitôt que l'acide acétique glacial aura déterminé la précipitation du tartre, on devra filtrer, sinon il se forme un corps qui sature une certaine quantité de liqueur alcaline et cause ainsi un résultat trop fort. La quantité de ce corps est en raison directe du temps pendant lequel on abandonne au repos ;

4° Lorsqu'on épuise la matière avec un mélange d'éther et d'alcool, avant de l'analyser, on peut prolonger le repos, sans grave inconvénient.

Titrage du cyanogène dans les solutions cyanurées employées au lessivage des minerais aurifères, par M. William J. Sharwood (*The Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, XIX, p. 432.)

La solution est additionnée de 5 centimètres cubes d'ammoniaque et de 2 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 5 %. On titre à froid avec la solution de nitrate d'argent jusqu'à ce qu'il se forme un faible trouble permanent. La proportion d'ammoniaque indiquée ci-dessus convient pour titrer 25 à 100 centimètres cubes de solution. Pour les titrages rapides, que l'on effectue sur 10 centimètres cubes seulement, on emploiera 1 centimètre cube d'ammoniaque et 1 centimètre cube d'iodure de potassium.

Si la solution renferme déjà beaucoup d'ammoniaque, on diminuera l'erreur de titrage en ajoutant une plus grande quantité d'iodure (1 gramme environ).

La présence d'hyposulfite peut également provoquer des erreurs, que l'on diminue encore en forçant la proportion d'iodure.

Si la solution renferme des sulfures en petite quantité, on remplace l'iodure de potassium par 5 à 10 centimètres cubes d'une solution contenant 0.5 gr. d'iode et 2 à 3 grammes d'iodure de potassium pour 100 centimètres cubes d'eau. Dans ce cas, on attendra 5 minutes avant d'effectuer le titrage, et l'on ajoutera au résultat un terme correctif, représenté par la différence de deux titrages effectués, d'une part sur une solution de cyanure pur, et d'autre part sur la même quantité de cyanure pur additionné de 5 à 10 centimètres cubes de solution d'iode.

Si la proportion de sulfures est assez forte, ou si la solution renferme d'autres agents réducteurs, on opère sur un volume double de la solution. On ajoute un peu de carbonate de soude, puis un léger excès de plombite de soude, on agite avec soin, on complète à un volume connu, on filtre et l'on titre la moitié de la solution filtrée en ayant soin de rejeter les premiers centimètres cubes qui passent.

En présence de zinc, on ajoute un grand excès de soude ou de potasse caustique et l'on procède comme il a été dit plus haut.

Pour titrer le cyanure de potassium *libre*, on acidule un volume connu de la solution par l'acide chlorhydrique, on évapore pour chasser toute trace d'acide cyanhydrique et l'on titre le zinc au ferrocyanure. Pour chaque atome de zinc, on retranchera quatre équivalents de cyanogène ou de cyanure de potassium du résultat primitivement trouvé.

Le cyanure de potassium *libre* peut encore être déterminé beaucoup plus rapidement, sinon plus exactement, en ajoutant à la solution quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium à 5 % et en titrant directement au nitrate d'argent jusqu'à formation d'un faible précipité. Soit a le nombre de centimètres cubes employés. On ajoute alors de l'ammoniaque à une autre portion de la liqueur (volume égal au précédent), puis du carbonate de soude et de l'iodure de potassium, et l'on titre le cyanogène *total*. Soit b le nombre de centimètres cubes employés. Le résultat a (moins un terme correctif) donne le cyanogène correspondant au cyanure de potassium *utilisable*.

La différence $b - a$, augmentée du même terme correctif, donne le cyanogène contenu dans le cyanure double. L'erreur, et par suite la correction, est augmentée si la solution primitive contenait déjà de l'alcali libre. Elle varie légèrement avec la durée de l'opération. D'après Bettel, le cyanogène utilisable est donné par la formule

$$a - 0{,}086\,(b - a),$$

et le cyanogène du cyanure double est représenté par

$$(b - a) + 0{,}921,$$

si la solution primitive renfermait de l'alcali libre.

En présence d'une petite quantité de cuivre, le cyanogène combiné à l'état de cyanure double de cuivre et de potassium peut être calculé approximativement en admettant 3 à 4 équivalents de cyanogène pour un atome de cuivre. Quant au cuivre lui-même, on peut le déterminer facilement en traitant la liqueur par l'acide nitrique ou sulfurique pour chasser le cyanogène, ajoutant un excès d'ammoniaque et titrant au cyanure de potassium.

Si la solution renferme de la chaux, de la magnésie ou du manganèse, on ajoute du chlorure d'ammonium. Si elle renferme de l'aluminium ou du plomb, on ajoute de la potasse caustique.

En général, la proportion d'argent ou d'or que peut renfermer la solution est trop faible pour fausser le titrage.

Solution titrée. — 108 grammes d'argent ou 170 grammes de nitrate d'argent correspondent à 52 grammes de cyanogène ou 130 grammes de cyanure de potassium. Pour le titrage, il est préférable d'employer une solution d'argent très diluée (N/20 ou 0, 5 %). Dans la pratique courante, on dissoudra 1,305 gr. de nitrate d'argent cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau. Dans ces conditions, 1 centimètre cube de la liqueur d'argent correspond à 1 centigramme de cyanure de potassium (ou 4 milligrammes de cyanogène). Si l'on prépare directement le nitrate d'argent, il est inutile de chasser l'excès d'acide nitrique. On obtient également de bons résultats en dissolvant de l'argent pur dans l'acide nitrique et en ajoutant à la liqueur un léger excès d'ammoniaque.

Séparation électrolytique de l'argent et du cuivre, par M. N. Revay (*Zeitschrift für Elecktrochemie*, 1898, IV, p. 313).

Ces deux métaux peuvent être séparés l'un de l'autre par voie électrolytique, les sels d'argent exigeant une plus faible différence de potentiel que les sels correspondants de cuivre. L'électrolyse peut être effectuée en solution acide ou en solution de cyanure double.

A. *Précipitation électrolytique de l'argent en solution acide.* — Dans le premier essai, la force électromotrice était de 1,3 — 1,4 volt. L'argent s'est déposé à l'état spongieux ; mais cet inconvénient peut être évité en chauffant l'électrolyte. A la température de 70°C., le dépôt d'argent n'est pas parfaitement homogène ; néanmoins, il peut être lavé et pesé à cet état. La force électro-motrice ne doit pas excéder

1,4 volt. Pour éviter la formation de peroxyde, la solution doit être rendue fortement acide dès le début au moyen d'acide nitrique.

Les essais de l'auteur ont porté sur des solutions renfermant 0,25 à 0,50 gr. de nitrate d'argent et des quantités sensiblement égales de sulfate de cuivre cristallisé. Quatre analyses différentes ont indiqué que le nitrate d'argent employé contenait 63,43 — 63,47 — 63,45 — 63,35 % d'argent. Ces résultats peuvent donc être considérés comme très précis.

B. *Précipitation électrolytique en solution de cyanure.* — La séparation basée sur cette méthode a été indiquée pour la première fois par Smith et Frankel. Elle a été également étudiée par Heydenrieh et Freudenberg. Ici, il est beaucoup plus difficile de réaliser une force électro-motrice déterminée et constante, car la différence de potentiel entre l'électrode d'argent et la solution varie considérablement avec la concentration du sel d'argent et la proportion de cyanure de potassium en solution. D'après Freudenberg, la précipitation de l'argent commence à 1,7 — 1,8 volt, tandis que le cuivre ne se dépose pas avec une force électro-motrice inférieure à 2,3 — 2,4 volts. D'après l'auteur, ces derniers chiffres sont un peu trop élevés. Les expériences ont été faites avec une force électro-motrice de 1,6 — 1,8 volt et à la température de 45°-60°C. Les résultats ont été très satisfaisants. Pour six déterminations faites sur des électrolytes contenant de 0,23 à 1,63 gr. de nitrate d'argent, on a obtenu 63,37 à 63,45 % comme teneur en argent du sel employé.

Cette méthode est préférable à la précédente, en ce qu'elle donne un dépôt métallique plus cohérent. Elle donne les meilleurs résultats lorsque la proportion d'argent est très grande par rapport à celle de cuivre. Par contre, elle est beaucoup moins exacte dans le cas inverse, à tel point que si le cuivre est en grand excès, il se précipite le premier.

Dosage du plomb et de l'antimoine dans les papiers d'étain, par M. A. Seyda (*Zeit. für öffent. Chem.* III, p. 364.)

Dosage du plomb. — On dissout 10 grammes de papier dans l'acide chlorhydrique à 25 %, et l'on ajoute à la solution de l'acide nitrique à 25 % pour transformer le chlorure stanneux en chlorure stannique et pour dissoudre l'antimoine qui reste inattaqué par l'acide chlorhydrique. On ajoute goutte à goutte un excès de soude caustique à 25 %, jusqu'à ce que le précipité formé se redissolve. En maintenant la liqueur à une température voisine de l'ébullition, il ne reste généralement qu'une légère opalescence. On ajoute alors une petite quantité de soufre précipité et l'on traite par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte nettement jaune. On laisse reposer pendant 24 heures, on filtre le précipité noir et on le lave avec une solution de sulfure de sodium jusqu'à ce qu'une petite portion de la liqueur claire, acidifiée par l'acide chlorhydrique, donne un dépôt de soufre bien blanc. Ce lavage exige un temps considérable : mais il est indispensable si l'on veut séparer la totalité de l'étain.

Le filtre, contenant le précipité humide, est chauffé doucement avec de l'acide nitrique à 25 %, la solution claire est filtrée, et l'épuisement à l'acide nitrique est répété jusqu'à ce qu'une petite portion du liquide filtré ne précipite plus en noir par l'hydrogène sulfuré. La solution nitrique, contenant tout le plomb, est évaporée avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique. Le sulfate de plomb est filtré et pesé comme d'habitude.

Dosage de l'antimoine. — On projette, par petites portions, 5 grammes de papier d'étain dans un mélange de 100 centimètres cubes d'acide nitrique concentré et 25 centimètres cubes d'eau. L'acide métastannique est chassé dans une capsule de porcelaine avec de l'acide nitrique à 25 % et le mélange est évaporé à sec. Le résidu est séché au bain-marie. Il est essentiel que la température de dessiccation ne soit pas supérieure à 100°C., car les anhydrides d'oxyde d'étain et d'oxyde d'antimoine ne semblent pas se combiner à la soude. La poudre encore chaude est projetée par petites portions dans 60 grammes de soude caustique en fusion. La masse fondue est refroidie à 100° environ, concassée et reprise par 700 centimètres cubes d'eau. Le liquide trouble est refroidi, additionné d'un tiers de son volume d'alcool à 96 % et abandonné au repos pendant 24 heures. Le précipité est filtré par décantation, et les dernières portions sont chassées sur le filtre au moyen d'un mélange de 1 partie d'eau pour 2 parties d'alcool. Au lieu de laver le précipité à l'alcool dilué, opération qui entraîne toujours une perte d'antimoine, il vaut mieux procéder à une seconde fusion à la soude caustique. Le précipité est séché à 100°C. et séparé du filtre. Celui-ci est découpé en bandelettes que l'on projette dans 10 grammes de soude caustique fondue contenant un peu de nitrate de soude. Lorsque le papier est entièrement brûlé, on ajoute le précipité et l'on procède comme précédemment.

Pour assurer l'insolubilité de l'antimoniate de soude, le liquide doit contenir environ 10 % de soude caustique et 25 % d'alcool. L'antimoine est finalement précipité à l'état de sulfure.

Dosage de l'étain dans les sels d'étain, par MM. A. Frœnkel et J. Fasal (*Mitt. d. k. k. tech. Gewerbe Museums in Wien*, VII, p. 227)

L'auteur a imaginé une méthode de dosage de l'étain consistant à précipiter ce métal sur l'aluminium, à dissoudre les deux métaux dans l'acide chlorhydrique et à titrer le chlorure stanneux ainsi formé au moyen de l'iode ou du bichromate de potasse. Mais, dans ce cas, il est indispensable de neutraliser tout d'abord la majeure partie de l'acide chlorhydrique. Voici la méthode.

La solution de sel d'étain, renfermant 0,2 à 0,4 gr. de ce métal, est placée dans une fiole et additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis de 0,5 à 1,0 gr. de fil d'aluminium. On chauffe doucement : l'étain se précipite en une demi-heure environ. Au bout de ce temps, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et l'on chauffe jusqu'à dissolution complète des deux métaux, ce qui exige environ 15 minutes. La solution est additionnée de bicarbonate de soude et de sel de Seignette jusqu'à réaction alcaline, puis titrée à l'iode.

Cette méthode, essayée sur une solution (A) renfermant 0,4317 gr. d'étain et sur une solution (B) renfermant 0,3988 gr. d'étain a donné les résultats suivants :

	A	B
1.	0,4105 gr. d'étain	0,3866 gr. d'étain
2.	0,4103 —	0,3875 —
3.	0,4038 —	—

Pour déterminer l'écart entre la quantité d'étain existant réellement dans la solution et celle trouvée par l'analyse, on a dissous 2,8302 gr. d'étain pur dans l'acide chlorhydrique traversé par un courant d'acide carbonique Le volume de la solution a été complété à 250 centimètres cubes, et l'on a titré 25 centimètres cubes de cette solution par la méthode décrite ci-dessus. Une autre prise d'essai de 25 centimètres cubes a été oxydée et précipitée soit par le sulfate de soude, soit par le nitrate d'ammoniaque ; l'oxyde d'étain a été pesé. Voici les résultats comparatifs :

Titrage à l'iode (1)	0,2765 gr. d'étain
Titrage à l'iode (2)	0,2767 —
Titrage au bichromate de potasse	0,2735 —
Précipitation par le sulfate de soude	0,2870 —
Précipitation par le nitrate d'ammoniaque . .	0,2844 —

Le résultat théorique aurait été 0,2830 gr. d'étain métallique. La méthode est donc d'une approximation suffisante pour les usages industriels, et plus spécialement pour les analyses comparatives.

Séparation et dosage de l'étain, par MM. J. et H. S. Pattinson (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1898, p. 214.)

On connaît les difficultés que présente la séparation rigoureuse de l'étain et de l'antimoine. Les auteurs proposent une nouvelle méthode, beaucoup plus compliquée et moins exacte que toutes les autres. Cette méthode est basée sur l'insolubilité du sulfate d'antimoine dans l'acide sulfurique de densité 1,83. L'attaque de l'alliage par l'acide sulfurique et l'évaporation en présence d'un excès de cet acide fournirait, disent les auteurs, des cristaux de sulfate d'antimoine qu'on sépare par filtration à la trompe et qu'on lave à l'acide sulfurique concentré. Comme d'ailleurs une partie de l'antimoine passe en solution, les auteurs sont obligés de soumettre celle-ci à une nouvelle séparation, qui n'est autre que celle indiquée par Clarke : précipitation des métaux à l'état de sulfures, oxydation par l'acide chlorhydrique bromé, neutralisation par l'ammoniaque et précipitation de l'étain par l'hydrogène sulfuré en présence d'un grand excès d'acide oxalique. De la méthode Pattinson il ne reste donc rien.

Séparation et dosage de l'arsenic, par MM. J. et H. S. Pattinson (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1898, p. 211.)

La méthode proposée par les auteurs est basée sur l'insolubilité pratiquement complète du sulfure d'arsenic dans l'acide chlorhydrique concentré, froid et saturé d'hydrogène sulfuré. Si l'arsenic est contenu à l'état de protochlorure en solution dans l'acide chlorhydrique de densité 1,16 — 1,17, on peut le précipiter complètement à l'état de sulfure en saturant le liquide froid au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré. Si le liquide renferme une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, cette méthode permet de séparer l'arsenic du plomb, du cadmium, de l'étain, de l'antimoine et du bismuth, car les sulfures de ces métaux ne se forment pas en présence d'un excès suffisant d'acide chlorhydrique de densité 1,16. Par contre, cette méthode ne permet pas de séparer l'arsenic de l'argent et du cuivre (à moins que ces métaux ne se trouvent en très faible quantité), ni du mercure, ni de l'or, ni du platine, les sulfures de ces métaux étant très stables dans l'acide chlorhydrique.

Dosage du manganèse dans les fontes, par M. F. Julian (*Berg-u. Hüttenmänn. Zeit.*, LVI, p. 410).

Un sel de manganèse, chauffé avec de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, abandonne la totalité de son manganèse à l'état de bioxyde Ce bioxyde peut être lui même déterminé par dissolution dans un excès d'eau oxygénée et titrage de cet excès par le permanganate de potasse. L'eau oxygénée est acidifiée par l'acide sulfurique et amenée au volume nécessaire pour être *équivalente* à la solution de permanganate. On doit la titrer chaque jour. A cet effet, on chauffe 40 à 50 centimètres cubes d'acide nitrique pendant quelques minutes pour en chasser les vapeurs nitreuses, on étend de 200 centimètres cubes d'eau, on ajoute 15-25 centimètres cubes d'eau oxygénée et l'on titre au permanganate.

L'analyse des fontes varie suivant leur teneur en carbone. Pour les fontes riches en graphite, on dissout 3 grammes de l'échantillon dans 35 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, on évapore presque à sec, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide nitrique concentré et l'on chauffe jusqu'à disparition des vapeurs rouges. La solution refroidie est complétée à 100 centimètres cubes. On en évapore 50 centimètres cubes à consistance sirupeuse, on ajoute 40-50 centimètres cubes d'acide nitrique concentré, 1 à 2 grammes de chlorate de potasse et l'on fait bouillir encore pendant 5 à 10 minutes. On étend d'eau et l'on titre à l'eau oxygénée et au permanganate.

Pour les fontes contenant peu de silicium et de graphite, on dissout 0,5 gr. de l'échantillon dans 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on évapore, on fait bouillir avec 50-60 centimètres cubes d'acide nitrique, on ajoute du chlorate de potasse et l'on achève comme précédemment.

Pour les aciers au manganèse, on dissout 1,5 à 5,0 gr. de l'échantillon dans 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on évapore, on fait bouillir avec 40-50 centimètres cubes d'acide nitrique et l'on termine l'analyse comme dans les cas précédents.

Dosage du cérium en présence des terres rares, par M. G. Von Knorre (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XXI, p. 685.)

La réduction des sels cériques en sels céreux par l'eau oxygénée s'effectue rapidement et complètement, en solution acide, d'après l'équation.

$$2Ce\,(SO^4)^2 + H^2O^2 = Ce^2\,(SO^4)^3 + H^2SO^4 + O^2.$$

D'après cela, il suffit d'ajouter à la solution du sel cérique un volume connu d'eau oxygénée, à la

température ordinaire, et de titrer l'excès d'eau oxygénée au permanganate de potasse Le point final de la réaction est très net, bien que, d'après Rose, les solutions de sels céreux décolorent lentement le permanganate.

Une solution de sel cérique fraîchement préparée est instantanément réduite par l'eau oxygénée ; mais si sa préparation n'est pas récente, la réduction exige environ un quart d'heure, bien que le résultat du titrage soit d'ailleurs le même. Dans ce cas, on peut hâter la réaction en chauffant la solution à l'ébullition après addition d'acide. Si l'acide n'est ajouté qu'après le chauffage, les résultats du titrage sont toujours trop forts. Pour acidifier, on peut employer à volonté l'acide sulfurique ou l'acide nitrique, et les résultats du titrage ne sont pas affectés par la présence de papier à filtre dans la solution. La filtration n'a donc aucune influence réductrice sur les solutions cériques.

La solution de permanganate ne doit pas contenir plus de 2 grammes MnO^4K par litre. L'eau oxygénée employée par l'auteur est de concentration telle que 20 centimètres cubes correspondent à 25 centimètres cubes de la solution de permanganate

Les résultats d'analyse énumérés par l'auteur indiquent que la méthode est exacte lorsqu'on opère sur les sels de cérium purs. D'autres recherches seront publiées ultérieurement.

Essai de l'ammoniaque liquéfiée du commerce, par MM. H. Bunte et P. Eitner (*Journal für Gasbeleuchtung*, XL, p. 174).

Grâce à de fausses analyses publiées, l'opinion générale est que l'ammoniaque liquéfiée, vendue dans des cylindres en fer, contient de grandes quantités d'eau. En réalité, il est impossible qu'il en soit ainsi puisque le gaz, avant sa compression, est parfaitement desséché sur de la chaux vive.

Les difficultés que l'on éprouve ordinairement dans l'essai de l'ammoniaque liquéfiée du commerce peuvent être évitées par la méthode suivante:

On tare une pipette de 75 centimètres cubes, munie de deux robinets, et dont l'une des extrémités peut être adaptée au robinet à vis du récipient qui contient l'ammoniaque. Au début du remplissage, on maintient ouverts les deux robinets de la pipette, de manière à chasser l'air, puis on laisse pénétrer environ 50 centimètres cubes d'ammoniaque, et l'on pèse de nouveau la pipette après l'avoir séchée avec soin.

La pipette est alors placée verticalemeut. Son extrémité supérieure est reliée à une série de trois tubes à potasse caustique solide. Le tube de dégagement du dernier dessécheur plonge sous le mereure. On ouvre doucement le robinet de la pipette et on laisse l'ammoniaque se vaporiser. Lorsque l'opération est terminée, il reste généralement dans la pipette quelques gouttelettes d'un liquide brun. Tout en la maintenant relevée aux tubes à potasse, on la place horizontalement dans un bain d'air chauffé à 70°-80°C., et on y dirige un courant d'air préalablement séché sur de la potasse caustique. Il reste finalement dans la pipette une trace de substance organique brune, insoluble dans l'éther et l'alcool, mais soluble dans l acide nitrique et l'ammoniaque liquide.

Quelques analyses faites par les auteurs sur des produits commerciaux montrent que le total des impuretés organiques n'excède pas 0,5 °/₀.

Modification de la méthode Kjeldahl-Gunning pour le dosage de l'azote, par M. K. Wedemeyer (*Chemiker Zeitung*, XXII [4], p, 21.)

Cette méthode a été essayée par l'auteur sur un nombre considérable de substances organiques azotées. Dans chaque opération on emploie 20 centimètres cubes d'acide sulfurique et l'on ajoute un peu de mercure, de l'anhydride phosphorique et 10 grammes de bisulfate de potasse. Dans le cas de substances donnant des mousses abondantes, le bisulfate de potasse ne doit être ajouté que lorsque les mousses sont tombées.

La méthode, qui n'exige que 30 minutes, fournit de bons résultats. L'addition de sulfate de cuivre ne présente aucun intérêt, car elle augmente inutilement la durée de l'opération.

Dosage de petites quantités d'hydrogène sulfuré dans l'air atmosphérique, par M. K. B. Lehmann (*Archiv. für Hygiene*, 1897, pp. 262-266 ; *Journal für Gasbeleuchtung*, 1898, p. 97.)

Les seules méthodes pratiques pour ce dosage sont les suivantes :

I. — Passage de l'air à travers une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium et titrage ultérieur de cette solution à l'hyposulfite de soude.

II. — Passage de l'air sur une bande de papier imprégnée d'un sel de plomb et évaluation de la coloration brune produite

Dans la première méthode on opère comme il suit : l'air est aspiré, à raison de 12 litres à l'heure, à travers un flacon contenant 10 centimètres cubes d'une solution centinormale d'iode. Ce flacon est suivi d'un autre contenant 10 centimètres cubes d'une solution centinormale d'hyposulfite pour absorber les traces d'iode qui pourraient se dégager du premier flacon.

Dans la seconde méthode, on emploie une bande de papier à filtre de 5 centimètres de long sur 2 centimètres de large, fraîchement imprégnée de nitrate de plomb. On place cette bande à l'extrémité antérieure d'un tube de verre de 30 centimètres de longueur et de 12 millimètres de diamètre. L'air est dirigé dans ce tube à raison de 12 litres à l'heure. On détermine au préalable les intensités de teinte correspondant aux diverses teneurs en hydrogène sulfuré au moyen d'expériences parallèles faites d'après la première méthode à l'iode.

En pratique, on peut constater que, pour 8 litres d'air employés, une teinte brun jaunâtre correspond à une teneur de 1,4 à 2 millionièmes d'hydrogène sulfuré en volume. La teinte brun foncé correspond à 5 millionièmes, la teinte brun noir à 8 millionièmes.

Recherche de la vanilline (*Pharmaceutical Journal*, LVIII, p. 167.)

A la solution suspecte on ajoute quelques gouttes d'une solution de sulfate ferreux à 1 °/₀, puis, goutte à goutte, de l'eau de brome. La vanilline donne, dans ces conditions, une coloration vert bleuâtre qui vire au jaune au bout de quelques minutes.

SUCRE

Inversion du saccharose par l'eau.

Par MM. **Rayman et Sule.**

(*Zeits. für Zuck. Ind. in Böhmen*, 98, 234).

Le mécanisme de l'inversion du saccharose est resté jusqu'ici très obscur. Les acides capables de produire l'inversion ne peuvent former aucune combinaison avec l'un des deux sucres résultant de l'hydrolyse de la molécule; et, en admettant que de tels composés prennent naissance, ils doivent être très peu stables et détruits immédiatement par l'eau; en effet, un groupement :

— OH
— C — OCl ou $CH \begin{cases} OH \\ O - AzO^3 \end{cases}$
— H

serait très aisément attaquable par l'eau. Pour les acides organiques, on pourrait penser à la production d'acides-aldéhydes relativement stables, mais cette hypothèse ne peut être exacte, car une très petite quantité d'acide suffit à l'hydrolyse d'une forte dose de sucre.

Nous savons, d'autre part, que l'inversion par l'eau seule est possible au-dessus de 110°. Quand on mélange un acide à l'eau, la température minima d'inversion s'abaisse d'autant plus que l'acide est plus énergique, et l'inversion par l'eau en présence d'acides peut être considérée comme une généralisation des lois établies par Landolt et Ostwald.

L'inversion par l'eau possède déjà une littérature abondante mais discordante. Monier et Trévor trouvent qu'une solution aqueuse, neutre, peut être portée jusqu'à 2 heures et demie à une température de 100-105° sans décomposition. Soubeyran donne des polarisations si peu régulières qu'elles ne méritent pas créance.

Dans nos essais, nous avons attaché une grande importance à employer du saccharose tout à fait pur et de l'eau complètement exempte de matières étrangères. L'eau a été distillée dans une cornue en verre de Bohême après addition de permanganate de potasse, et l'eau distillée, redistillée une seconde fois avec de l'alun. Sa conductibilité électrique, après cette opération, était de 1×10^{-6}.

Pour le saccharose, on a dissous 250 grammes de raffiné, aussi pur que possible, dans 150 grammes d'eau chaude; on filtre le sirop sur du coton, et, après refroidissement, on le fait couler en mince filet dans 1 litre d'alcool à 96 %, en agitant constamment. Le lendemain, on avait à la surface une croûte de cristaux de saccharose. On décante l'eau-mère, on lave la croûte à l'alcool, et on verse de nouveau une solution de 250 grammes de sucre dans 150 grammes d'eau. On répète trois fois ce traitement; les croûtes cristallines sont broyées grossièrement, lavées à l'alcool, puis à l'éther et séchées dans le vide à 40-45°. Le pouvoir rotatoire du sucre ainsi obtenu était $\alpha_D = + 66,55$.

Décomposition du saccharose par l'eau, dans des vases en verre. — On a fait des solutions de diverses concentrations dans des vases de verre de Bohême ou d'Iéna, en les portant à l'ébullition, et les vases étaient pesés avant et après. La solution IV a été chauffée au bain-marie : Les polarisations dans un tube de 10 centimètres ont été :

Durée	I	II	III	IV
0 h.	3,22	6.01	11,66	11,66
6 h.	3.24	6,10	11.66	11.67
67 h.	3.24	5,96	11 57	11,64
33 h. 1/2	3.24	»	10.56	10,97
61 h.	3,14	»	5,94	6,82

L'inversion est donc d'autant plus sensible que la solution est plus concentrée; le point d'ébullition était seulement supérieur de 0°,8 à celui de l'eau. Les résultats restent les mêmes en introduisant dans le liquide bouillant un courant d'oxygène. Enfin, les solutions sont restées rigoureusement neutres.

On peut donc admettre qu'une ébullition, même longue, n'invertit pas les solutions étendues. La plus petite présence de sels, manifestée par un accroissement de conductibilité, augmente l'inversion. Ainsi, une solution à 20 % de saccharose, faite avec une eau dont la conductibilité était 20×10^{-6}, a donné comme polarisation :

Heures	0	4	8	12	16	20	24
Polarisation	11°.80	11°,67	11°,34	9°74	5°26	0°,25	2°.53

Décomposition par l'eau dans des vases de platine. — On emploie une fiole de platine avec un tube réfrigérant de même métal. Après avoir maintenu à l'ébullition le temps voulu, on refroidit, ramène au volume primitif et polarisé :

La réaction reste rigoureusement neutre. On voit que l'inversion devient très énergique à partir de la seizième heure.

Heures	0	4	8.5	10,5	14	16	18	21.5	25
Polarisation	13°,25	11°,75	11°,28	9°,11	4°.41	0°,86	1,97	3,27	3,42

Récipients de métal. — Comme on vient de le voir, l'inversion est rapide dans le platine, même avec une eau très pure, dont la conductibilité ne dépassait pas 1×10^{-6}. Dans un autre essai, on est

arrivé, après 20 heures et demie, à une polarisation finale de — 4,13, alors que, pour une inversion totale, le calcul donnait — 4,17. Cependant, il est impossible d'arriver aux chiffres théoriques, à cause de la destruction subie par le fructose.

Pour éliminer l'action de l'air, on a répété l'expérience dans du platine, mais en couvrant la solution sucrée avec une couche de pseudo-cumol. On a trouvé que, de 11,73, la polarisation arrivait en 15 heures à — 2,88, mais ici la solution était devenue acide. Ceci nous montre que l'inversion peut être due à deux causes, l'une la paroi de platine, l'autre l'acide formé par auto-oxydation du sucre.

Quant à la nature du métal, elle exerce une influence. On a fait les essais avec des vases en cuivre, argent et platine.

Durée	Cuivre	Argent	Platine	Durée	Cuivre	Argent	Platine
0	11°,57	11°.57	13°,25	16	0°,47	4,40	0°,86
4	11°,45	11°,56	12°,75	18	1°,93	— 1.44	— 1°,97
8	10°,72	11°	11°,60	23,5	»	— 2,95	— 3°,39
12	7°,17	8°,98	7°,45	31	»	— 3,59	»

Influence des métaux pulvérulents. — Les essais avec le platine font prévoir que les métaux du platine à l'état pulvérulent doivent exercer une action énergique. Dans une série de flacons en verre dur, on introduit 50 grammes de solution sucrée et 1 gramme de métal, et on chauffe au bain d'eau salée. On fait des essais comparatifs dans le même bain, mais sans addition de métal pulvérulent. On obtient les résultats suivants :

Durée	Solution seule	Palladium	Mousse de platine	Rhodium
0	11,90	11,90	11,90	11,90
4	11,53	— 3,45	10,88	9,37
9	9	»	4	— 1.32
12	5,92	»	0,74	— 3 04
15	2,32	»	— 1,67	— 3,72

Dans ces essais, l'inversion est plus rapide, parce que l'eau employée avait une conductibilité plus forte. L'action du palladium est la plus intéressante, parce qu'elle était très énergique, et que le palladium pouvait apporter des gaz qu'il avait aborbés. Dans un certain nombre de cas, la solution était devenue acide, et l'on a pu y caractériser l'acide formique. En formant les sels d'argent des acides ainsi obtenus et portant à l'ébullition, il se dégageait de l'acide carbonique, et l'on sentait une odeur semblable à celle d'acide valérianique. Enfin, on a trouvé des traces d'acide non volatil, que l'on n'a pu déterminer.

L'étude de la conductibilité électrique de la solution montre que l'addition de palladium provoque une forte diminution de résistance, et que l'action se poursuit, mais avec une énergie de moins en moins grande, lorsque le temps augmente.

La température a aussi une grande influence sur l'inversion. A 40 et même 60°, aucune inversion ne se produit, même en présence de palladium ; enfin, l'inversion est toujours faible dans les premières heures.

Il semble, d'après ces essais, que l'inversion du sucre par l'eau seule en présence des métaux réponde à un double phénomène : hydrolyse du sucre et formation d'acides aux dépens de la molécule de saccharose.

Influence de la pression. — Les essais préliminaires ont fait voir que l'inversion du saccharose sous forte pression était sensiblement moins marquée qu'à la pression atmosphérique, et, d'après les expériences spéciales faites par les auteurs sur l'éthérification, celle-ci présenterait le même phénomène. Il y aurait donc là une analogie entre l'inversion du saccharose par l'eau et la formation des éthers alcooliques.

Les amides de la canne à sucre.

Par M. E. Shorey.

(*J. of the Am. Chem. Society*, n° 11, 97).

La présence des amides dans les végétaux a été démontrée depuis plus de 40 ans, par Lawes et Gilbert, et Schulze a fait voir que la proportion de ces composés variait avec la nature et l'âge de la plante.

En 1892, l'auteur a déterminé l'azote total et l'azote albuminoïde dans un certain nombre de cannes mures, et il a trouvé que l'azote albuminoïde représentait environ 90 °/₀ du total, mais sans étudier de plus près la nature de l'azote restant.

En janvier 1894, Maxwell fit un grand nombre d'analyses de jus de cannes, y caractérisa les amides, et put même en extraire un produit cristallisé qu'il considéra comme de l'asparagine, mais sans indiquer comment il avait fixé la composition de ce produit. L'auteur a repris cette étude, et il a vérifié que le principal amide de la canne est optiquement inactif, qu'il n'est pas de l'asparagine, mais du glycocolle, ce dernier corps n'ayant pas encore été trouvé dans les plantes.

Le corps employé pour la séparation des amides a été, comme d'habitude, le nitrate mercurique.

Au jus de pression, on ajoute un léger excès de sous-acétate de plomb, on filtre, et, en filtrant, on ajoute du nitrate mercurique en solution acide; on ramène, s'il y a lieu, à une faible acidité par addition ménagée de soude caustique.

Le précipité est séparé, lavé et décomposé par H^2S, et, après séparation du sulfure de mercure, on concentre le filtrat à consistance sirupeuse. Par repos, il se dépose des cristaux bien définis. On obtient de meilleurs rendements en neutralisant avec de l'ammoniaque avant de concentrer et maintenant la neutralité par addition de la même base pendant l'évaporation.

Les cristaux purifiés par recristallisation ont la forme de prismes à quatre pans, appartenant au système monoclinique : ils sont solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool à 80 °/₀ et insolubles dans l'éther.

Les eaux-mères de ces cristaux contiennent encore d'autres matières azotées qui n'ont pas été caractérisées, mais la matière cristallisée constitue la partie de beaucoup la plus importante des amides précipités par le nitrate mercurique. La comparaison des propriétés de l'amide de la canne avec celles de l'asparagine donne le résultat suivant :

	Amide de la canne	Asparagine
Pouvoir rotatoire	Néant	Lévogyre en solution aqueuse.
Eau de cristallisation	Néant	Une molécule chassée à 100°
Liqueur de Fehling	Pas d'action	Réduction à chaud
Alcalis bouillants	Dégagement d'ammoniaque. Avec alcalis concentrés, seulement production de HCAz.	Dégagement d'ammoniaque et formation d'aspartate alcalin dissous.

Le corps en question n'est donc pas de l'asparagine, tandis que ses propriétés répondent à celles du glycocolle ; tous deux, d'ailleurs, réduisent le nitrate mercureux et donnent une coloration rouge avec le chlorure ferrique.

Le caractère qui établit le plus nettement qu'on n'a pas affaire à l'asparagine, est que le corps en question n'est attaqué qu'en solution fortement alcaline, et donne de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique. Il donne aussi de l'acide cyanhydrique par l'action de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse.

En chauffant en tube scellé avec de l'acide benzoïque, on obtient de l'acide hippurique, produit de condensation caractéristique du glycocolle.

Au point de vue de la fabrication, la présence du glycocolle montre que le dégagement d'ammoniaque observé pendant la concentration des jus ne peut provenir des amides et doit être attribué à une décomposition des albuminoïdes, et que l'on doit retrouver dans les mélasses la presque totalité du glycocolle contenu dans le jus. En effet, on a pu extraire, par la même méthode, du glycocolle des mélasses. En faisant, dans un cas, l'analyse complète des matières azotées, on a obtenu.

Azote à l'état d'ammoniaque libre	0,011 °/₀
» d'albuminoïde	0,126 »
» de peptones	0,050 »
» d'amides	0,201 »
» d'autres formes	0,228 »
Azote total	0,616 °/₀

On a dosé l'ammoniaque libre en distillant avec de la magnésie, les albuminoïdes par précipitation avec l'oxyde cuprique, et les peptones par l'acide phosphotungstique après avoir éliminé l'ammoniaque libre et les albuminoïdes. Après avoir séparé ces trois formes d'azote, on fait bouillir pendant une heure avec de l'acide sulfurique à 2 °/₀₀, puis on distille avec de la magnésie. En doublant la quantité d'azote, on a celui qui répond aux amides.

Ce procédé, correct s'il s'agit d'asparagine, ne peut donner aucun résultat puisqu'il y a du glycocolle et non de l'asparagine.

L'auteur termine en indiquant brièvement son opinion sur la formation des mélasses. Il suppose que celle-ci est due surtout à des causes mécaniques ; la présence de matières visqueuses empêcherait le mouvement des molécules de sucre, et l'action mélassigène des sels serait très faible ; le glycocolle existe en trop petites quantités pour exercer une influence quelconque sur la cristallisation ; au contraire, il est probable que les protéïdes associés au glycocolle ont une action mélassigène énergique.

Les lécithines de la canne à sucre.

Par **M. E. Shorey.**

(*Journ. of the American Chem. Society*, 1898, p. 113).

Dans un mémoire antérieur, on avait cherché à déterminer les diverses substances azotées existant dans les mélasses ; on précipitait les albuminoïdes par l'hydrate d'oxyde de cuivre, puis le liquide filtré était traité par une solution de phosphotungstate de soude dans l'acide sulfurique dilué, de manière à opérer en liqueur fortement acide. On avait considéré comme peptones les matières azotées ainsi précipitées. En opérant de la même manière sur le jus de cannes brut et sur les autres produits intermédiaires de la fabrication, on obtenait également un précipité abondant par l'acide phosphotungstique. Ce préci-

pité contenait toujours de l'azote, il était brun chocolat, d'aspect un peu variable avec le liquide qui lui avait donné naissance, et contenait environ 1/7 de l'azote total du jus.

Azote total par 100cc	0,034
Azote albuminoïde	0,023
Azote précipité par l'acide phosphotungstique	0,005

Le précipité par l'acide phosphotungstique a été d'abord décomposé par l'hydrate ou le carbonate de baryte, ou par un lait de chaux ; mais on obtenait toujours des sels à acides gras sans pouvoir déterminer la substance qui leur avait donné naissance. Pour isoler celle-ci, on a employé la méthode suivante : Le précipité obtenu par l'acide phosphotungstique a été lavé, séché dans le vide, puis broyé avec du carbonate de soude sec, et le tout épuisé par l'alcool à 90°. On obtient une solution fortement colorée, on distille dans le vide et on reprend par une petite quantité d'eau le résidu. La solution aqueuse trouble et colorée est agitée avec de l'éther ; celui-ci la teint en jaune pâle, et, par évaporation, on obtient une matière peu colorée et possédant les mêmes propriétés que les lécithines. En traitant ce corps par les alcalis, on obtient, en effet, des sels d'acides gras, parmi lesquels on a caractérisé l'acide oléique (sel de plomb soluble dans l'éther) et un mélange d'acides probablement identiques à l'acide palmitique et stéarique. La lécithine du jus de cannes serait donc un mélange de diverses lécithines.

En traitant de même la lécithine en question par l'hydrate de baryte, on trouve, en outre, un mélange de bétaïne et de choline, que l'on a pu isoler par la méthode de Schulzer et Frankfurt (*Ber.* 26, 2151). Le précipité phosphotungstique est traité à froid par un lait de chaux, filtré, et l'excès de chaux précipité par CO^2. Le liquide filtré est neutralisé par HCl, concentré à siccité, et le résidu épuisé par l'alcool à 90°. Au liquide alcoolique, on ajoute une solution alcoolique de bichlorure de mercure, et l'on décompose le précipité obtenu par H^2S. Les chlorhydrates restant sont séparés par l'alcool absolu en deux portions, l'une soluble, répondant à la choline, l'autre insoluble répondant à la bétaïne. On n'a pas encore déterminé jusqu'ici si la bétaïne et la choline existent à l'état libre dans la canne, ou si ces corps prennent naissance dans ce traitement.

Le procédé ordinairement choisi pour doser les lécithines consiste à transformer par fusion avec du carbonate de soude et du nitrate de potasse le phosphore qu'elles renferment en acide phosphorique que l'on dose. On passe de là à la lécithine, la distéaryl lécithine contenant 8,78 $^0/_0$ de phosphore. En opérant de cette façon pour la lécithine de la canne, on trouve une quantité de distéaryl lécithine trop faible pour la quantité d'azote contenue dans le précipité phosphotungstique. Il faut en conclure, ou bien qu'il y a dans ce précipité d'autres matières azotées, ou bien que la lécithine est incomplètement extraite ; en effet, dans le liquide épuisé par l'éther, on trouve encore des matières azotées, mais on n'a pu jusqu'ici en déterminer la nature. Une forte partie du précipité phosphotungstique est constituée par une substance exempte d'azote et ressemblant à un glucoside.

Il résulte de là qu'il n'est pas suffisant de donner, dans une analyse de jus, l'azote total, et qu'il faut encore différencier les diverses formes de matières azotées. On se contente souvent de doser les albuminoïdes précipités par l'hydrate d'oxyde de cuivre, et de compter comme amides la différence avec l'azote total. Or, ceci est inexact. En effet, l'acide phosphotungstique ne précipite pas les amides, et, dans certains cas, en ajoutant l'azote albuminoïde à celui du précipité phosphotungstique, il ne resterait à peu près rien pour l'azote amidé.

Existence et diffusion de la glucase.

Par **M. Beijerinck**.

(*Central-Bl. für Bakteriologie*, II, 1897, 221 ; *W. für Br.*, 1898, 29).

Beijerinck désigne sous le nom d'amylases les enzymes qui dédoublent l'amidon ; les granulases sont des amylases qui transforment l'amidon en maltose et en achroodextrine. En admettant que les amylases sont des corps aisément diffusibles. Beijerinck s'est servi de la diffusion d'une solution aqueuse d'amylase dans la gélatine amidonnée pour étudier trois phénomènes d'hydrolyse de l'amidon. Trois méthodes sont utilisées :

1° La diffusion dans des milieux solides pour séparer les enzymes ;

2° La réaction de l'iode pour manifester la formation d'achroo ou d'érythrodextrine ;

3° Le développement de bactéries en milieu solide (auxanographie) pour prouver la présence de sucre comme le glucose et le maltose.

Méthode de diffusion. — On prépare une solution aqueuse de gélatine à 10 $^0/_0$, on y ajoute 1/2 $^0/_0$ de fécule, ou mieux d'amidon soluble. On fait bouillir quelques instants et on coule en couche très mince dans des boîtes en verre à fond bien dressé. Le grain d'orge à étudier est coupé avec un rasoir suivant son axe, et l'on applique la section sur la gélatine amidonnée. Les deux enzymes, maltase et granulase, se diffusent, et on aperçoit à l'œil nu la limite du champ de diffusion ; on abandonne la plaque deux jours à elle-même, dans une atmosphère de chloroforme, pour éviter les moisissures, puis on verse de l'iode ioduré sur la plaque. Le champ de diffusion apparaît incolore, entouré d'un anneau rouge violacé qui le sépare des parties non attaquées et colorées en bleu. La maltase se diffuse plus vite que la granulase, ce qui explique l'anneau violacé, dû à la présence d'érythrodextrine : en effet, la maltase change l'amidon en un mélange de maltose et d'érythrodextrine. Dans l'intérieur de l'anneau, la granulase a changé l'érythrodextrine en maltodextrine non colorée par l'iode, puis ultérieurement en maltose.

L'anneau violet est très faible quand on emploie l'orge germée, très large, au contraire, pour l'orge non germée, ce qui indique que la granulase n'existe pas avant la germination et se développe en même temps que l'embryon.

Le maltose se diffuse bientôt dans toute la plaque et ne peut être rendu visible que par la méthode auxanographique.

La glucase transforme le maltose en glucose. On peut déceler celui-ci sur la plaque à l'aide de levures ne fermentant que le glucose et non le maltose ; il suffira de mêler à la gélatine des cellules de ces levures, et la présence de colonies indiquera la présence du glucose On emploie les sacch. apiculatus, fragrans, kefyr, et une levure mycodermique trouvée dans les fromages de Hollande, le sacch tyricola.

Auxanogramme. — On prépare une solution de gélatine contenant :

10 $^0/_0$ gélatine.
0 5 gr. phosphate acide de potasse.
5 grammes de maltose, de dextrine ou 1/2 $^0/_0$ d'amidon soluble.
0,25 gr. asparagine ou 1 $^0/_0$ peptone.

Si l'on mélange cette solution avec une culture de sacch. apiculatus, fragrans, ou kefyr, et qu'on laisse prendre dans une boîte à fond plan, puis qu'on traite par une solution de glucase, il se produira un développement de levure aux points qui seront atteints par la glucase : ce développement se traduit par un trouble très marqué formant l'auxanogramme de la levure.

Si l'on a employé l'amidon soluble, on trouve seulement des colonies dans le voisinage immédiat des particules de glucase, parce que celle-ci est très lentement diffusible, contrairement à ce qui arrive pour la diastase du malt ; l'amidon soluble se diffuse également très mal. Quand on emploie du maltose, le résultat est bien plus visible, le sucre se diffusant facilement.

On peut recommander aussi l'emploi du micoderme, qui se développe facilement et vite, à condition de prendre comme source d'azote 0,05 $^0/_0$ de chlorhydrate d'ammoniaque ; il présente cependant, l'inconvénient d'attaquer aussi le maltose en présence de peptone du malt tandis que cette action n'a pas lieu si l'on a utilisé la peptone ordinaire, l'asparagine ou les sels ammoniacaux.

La glucase de la levure est détruite à 55° ; il paraît exister dans l'avoine un enzyme particulier, voisin des granulases, mais on ne peut assurer actuellement que la glucase soit une entité chimique, il est vraisemblable, au contraire, qu'il en existe plusieurs modifications, correspondant chacune à une espèce de graines déterminée, maïs, sorgho, sarrasin, etc.

Beijerinck a étudié les trois principales espèces d'amylase, d'après les produits qu'elles fournissent avec la granulase de l'empois d'amidon ; il estime qu'en dehors du maltose et du glucose, on peut obtenir trois espèces de dextrine : Erythrodextrine, maltodextrine ou isomaltose et leucodextrine ; la première seule donne, avec l'iode une coloration violette, les deux autres devant être envisagées comme des achroodextrines. L'auteur désigne, sous le nom de leucodextrine, un mélange de corps qui sont précipités par l'alcool à 60 $^0/_0$ d'un empois d'amidon, au moment où il cesse de se colorer par l'iode. Avec l'alcool concentré, on obtient la maltodextrine sous forme de sirop. La leucodextrine doit provenir de la cellulose du grain d'amidon, pendant que la granulase donnerait l'érythrodextrine, la maltodextrine et le maltose. La leucodextrine contient un mélange de corps, les uns très diffusibles, les autres presque pas. La leucodextrine peut, en milieu neutre ou faiblement alcalin, être changée en maltose par la ptyaline ou la diastase du pancréas, tandis qu'en solution neutre ou faiblement acide, elle passe, par la glucase, à l'état de glucose.

Les dédoublements s'effectuent bien plus lentement pour ces corps que pour la granulase. L'auteur désigne sous ce nom la portion d'une solution d'amidon qui est rapidement attaquée par la diastase du malt. On peut distinguer deux groupes de granulases : les acides et les alcalines. Au premier groupe, appartiennent la ptyaline et la granulase du pancréas ; au second, la granulase de l'embryon de l'orge, du seigle et du blé, celle du sarrasin, identique avec la granulase des dicotylées, et qu'on rencontre, en général, dans les pommes de terre à la germination, la granulase granulobactérienne, les granulobacter butylicum et saccharobutylicum, enfin la granulase du maïs germé.

Maltoses. — On trouve des enzymes de cette nature dans le blé, l'orge, le seigle, et dans les organes d'un certain nombre d'autres végétaux.

Mueder estimait qu'il pouvait y avoir un grand nombre d'amylases. Dubrunfaut et Castinier indiquèrent, en 1881, qu'il existait deux enzymes dans le malt d'orge. Mais c'est Wysman, avec sa théorie des deux enzymes, qui est le plus précis. Il est nécessaire, cependant, de modifier quelque peu son interprétation des phénomènes.

La dextrinase de Wysman serait, en effet, d'après Beijerinck, un produit artificiel résultant du chauffage de l'amylase du malt pendant 10 minutes à 78°, mais n'existerait pas vraiment dans le malt.

Si l'on chauffe l'amylase du malt, formée par un mélange de maltase et de granulase, à une température de 70°, la maltase, qui est déjà affaiblie à 55°, est complètement détruite, tandis que la granulase subit seulement une modification ; elle perd en partie le pouvoir de former du maltose, tandis que sa faculté créatrice de dextrine reste intacte. La propriété de liquéfier l empois appartient à la granulase et non à un enzyme spécial.

L'auteur indique son procédé de préparation de la glucase au moyen de maïs et en utilisant les précipitations fractionnées à l'alcool.

Un point intéressant est la formation transitoire de dextrine par la glucase agissant sur l'empois d'amidon ou sur l'amidon soluble ; la preuve en est fournie par la méthode auxanographique, et d'une manière très ingénieuse. On prépare une plaque de gélatine additionnée de sacch. ellipsoïdeus, mais la gélatine occupe seulement un demi-cercle et contient $^0/_0$: 10 de gélatine, 0,5 amidon soluble, 0,25 asparagine, 0,005 phosphate de potasse. On garnit l'autre demi-cercle avec une gélatine identique, sauf qu'elle ne contient pas d'amidon, et on dépose de la glucase des deux côtés de la branche qui sépare les

deux espèces de gélatine. Dans le premier demi-cercle, apparaît bientôt un développement de levure : un peu plus tard, on observe aussi un auxanogramme demi-circulaire sous la glucase dans le deuxième demi-cercle. En effet, la dextrine formée dans le premier champ de diffusion s'est répandue jusqu'au deuxième et a été transformée en glucose là où elle a rencontré de la glucase.

Nouvelle modification de la méthode de Clerget applicable aux mélasses et aux derniers jets.

Par **MM. A. Ling** et **J. Baker.**

(*J. of the Soc. of Chem. Industry*, 111, 1898).

Wilhelmy et Ostwald ont montré que l'hydrolyse du saccharose en solution aqueuse s'effectue suivant la loi des masses énoncée par Guldberg et Waage, c'est-à-dire qu'en un temps donné la quantité inverse est proportionnelle au produit des masses réagissantes.

La vitesse d'inversion par les acides, toutes choses égales d'ailleurs, varie avec la nature de l'acide ; les acides minéraux, qui, dans leurs solutions, existent à l'état d'ions dissociés pour la majeure partie, ont une action plus énergique que les acides organiques.

On sait que les arrière-produits colorés du sucre de cannes contiennent, à côté de saccharose, des matières organiques, et notamment des sels d'acides organiques. Pendant l'inversion par la méthode Clerget, ces sels sont décomposés par HCl, et une partie de celui-ci est remplacée par des acides organiques beaucoup moins énergiques. Quand la solution a été préalablement déféquée par le sous-acétate de plomb, c'est de l'acide acétique qui est mis en liberté, et le danger est le même, c'est-à-dire que l'inversion peut n'être pas complète dans le temps limité où elle peut se faire. Pour obvier à cet inconvénient, Herles avait proposé de remplacer le sous-acétate par le nitrate basique de plomb ; mais Herzfeld et d'autres chimistes ont montré que ce nitrate modifiait le pouvoir rotatoire du saccharose.

Un autre reproche à adresser à la méthode Clerget est que, même après traitement au sous-acétate, il reste en solution des matières organiques optiquement actives, dont il est impossible de déterminer la nature quant à présent, et la méthode Clerget suppose qu'il n'existe dans la solution aucune substance, autre que le saccharose, dont le pouvoir rotatoire soit modifié par l'inversion, condition qui n'est certainement pas réalisée.

Si l'on employait comme agent d'inversion un corps n'agissant que sur le saccharose exclusivement, la valeur absolue de la méthode serait augmentée considérablement. — L'invertase de la levure réalisé cette condition ; elle n'agit en effet que sur le saccharose et les sucres ayant une configuration analogue. Par exemple : l'α-méthyl glucoside préparé synthétiquement par Em. Fischer, dont le groupe méthoxyde occupe probablement par rapport au résidu glucose la même position que le résidu lévulose dans le saccharose, est dédoublé par l'invertase comme le saccharose lui-même. Le raffinose est également inverti, et l'on sait que ce sucre se trouve dans les arrière-produits du sucre de betterave. Mais il n'y a là aucune difficulté à l'emploi de l'invertase ; il suffirait de changer les formules habituelles qui donnent la teneur vraie du saccharose d'après les polarisations, avant et après inversion. Il y aurait lieu également de tenir compte des observations de Loiseau et de Bau ; l'invertase de la levure haute dédoublerait le raffinose, le mélibiose et le lévulose, comme cela se produit dans l'inversion Clerget, tandis que la levure basse formerait le dédoublement jusqu'aux trois hexoses, glucose, lévulose, galactose.

Nous proposons d'employer, pour l'inversion, l'invertase, ou plus exactement la levure anglaise de fermentation haute. Cette idée n'est pas absolument nouvelle, car Kjeldahl avait employé la levure en présence de thymol pour le dosage du saccharose dans le malt. O. Sullivan et Thompson considèrent le thymol comme superflu lorsqu'on opère à 55° ; mais ces auteurs n'opéraient que sur des substances contenant une faible quantité de saccharose, tandis que pour les arrière-produits on trouve souvent 50 °/₀ de saccharose et au-delà.

Il est donc nécessaire de vérifier si le pouvoir rotatoire du sucre inverti admis dans la méthode Clerget s'applique à l'inversion par la levure. On a employé trois échantillons de sucre raffiné A. B. contenant 99,9 °/₀ de saccharose. Le quart du poids normal (6,512 gr.) est introduit dans un ballon jaugé de 50 centimètres cubes avec 20 centimètres cubes d'eau ; on chauffe à 55° et, le sucre étant entièrement dissous, on ajoute 0,5 gr. de levure fraiche. Il est préférable, quand on a plusieurs essais à faire, de mettre en suspension un poids connu de levure dans un volume déterminé d'eau, et d'aspirer chaque fois un volume connu de ce liquide, pour chaque inversion. En employant, soit de la levure fraîche, soit de la levure de deux et même de six jours, déjà liquéfiée, on obtient comme constante d'inversion des nombres compris entre — 32,67 et — 32,46, c'est-à-dire pratiquement identiques à — 32,56 nombre indiqué par Herzfeld à la même température de 20°.

Il est impossible dans cette méthode de déféquer au sous-acétate, car la moindre trace de plomb empêche toute action de l'invertase. On procède alors de la façon suivante : on pèse un quart du poids normal, que l'on introduit avec 20 centimètres cubes d'eau dans un ballon jaugé, on dissout le produit et on rend légèrement acide par l'acide acétique, puis on chauffe à 55°, on ajoute 0,5 gr. de levure, et on maintient la température pendant cinq heures. On ajoute alors le sous-acétate de plomb et un peu d'alumine, on dilue à 200 centimètres cubes et on polarise dans le tube de 20 centimètre à une température connue. L'emploi du sous-acétate de plomb n'est pas absolument exempt d'erreurs en présence de sucre inverti, et le noir animal serait plus recommandable, à condition de faire une correction pour le pouvoir d'absorption du noir, cette correction serait fixée avec une solution de sucre inverti pur. On a obtenu par cette méthode les résultats suivants comparés avec ceux que donne la méthode Clerget à l'acide chlorhydrique :

	Polarisation droite	Clerget		Levure	
		Valeur d'inversion	Saccharose	Polarisation d'inversion	Saccharose
Mélasse de betteraves	51,5	— 14	49	— 14,83	50,10
Même échantillon	51,8	— 14,29	49,7	— 15,30	50,60
Mélasse d'Egypte	28,3	»	»	— 16,20	33,54
» »	»	»	»	— 16,00	33,39
» »	28,3	»	»	— 16,90	34,07
» »	»	»	»	— 16.50	33.80
» »	28,4	»	»	— 15,94	33,40
» »	»	»	»	— 15,42	33,10
Mélasse de cannes	42,4	— 15,76	43,8	— 14,92	43,20

Détermination de l'humidité dans le sucre inverti.

Par **MM. Thorpe** et **Jeffers**.

(*Chem. Ind.*, 1898, p. 114).

Le dosage de l'humidité dans les sucres est très pénible et peu sûr à cause des altérations qui se produisent pendant la dessiccation ; aussi opère-t-on souvent par voie indirecte. On détermine la densité à 17°,5 d'une solution à 10 %, et l'on divise par 0,386 l'excès de cette densité sur 1000 : on a reconnu, en effet, que 1 gramme de sucre dissous dans 100 d'eau donnait un excès de densité de 0,386. — Ceci n'est plus exact comme l'a montré Héron, lorsque le sucre contient des cendres en proportion sensible, Héron a dissous dans l'eau les cendres provenant de divers sucres, et trouvé que ces cendres augmentaient en moyenne par gramme la densité de 8, contre 3,86 dus au sucre. Il propose donc de retrancher de la densité obtenue les 8/10 du poids des cendres, de diviser le reste par 0,386 ; le quotient obtenu fournit la matière organique totale ; en ajoutant à celle-ci le % de cendres, et retranchant de 100, la différence donne l'humidité.

Tous les chimistes n'ont pas adopté la correction de Héron, de sorte que de grandes divergences se produisent entre les résultats publiés, non seulement pour l'humidité, mais encore pour l'inconnu. Ainsi, avec un sucre inverti contenant 3 % de cendres, on aura comme inconnu 0,1 ou 3,1 suivant qu'on emploiera ou non la correction de Héron. La méthode proposée par l'auteur peut s'expliquer difficilement sans figure ; le principe en est la dessiccation du sucre humecté d'eau chaude dans un appareil chauffé par la vapeur d'alcool, et dans un courant de CO^2 sec. Le sucre est réparti sur une bandelette de papier à filtre enroulée sur une baguette de verre, et préalablement séché dans l'appareil, puis pesé avec le tube de verre mince qui le contient. Pour éviter toute cause d'erreur due au contact de l'alcool, ce tube est enfoncé dans un second tube de diamètre très légèrement supérieur, et qui est plongé dans les vapeurs d'alcool. On recommande d'ajouter une trace d'ammoniaque pour neutraliser les acides qui peuvent se former. Un séjour de six à dix heures dans cet appareil, la température ne dépassant pas 70°, est suffisant pour arriver à un poids constant sans décomposition. La concordance entre deux déterminations répond à 0,2 % environ.

La table reproduite ci-dessous compare les résultats obtenus par cette méthode avec ceux que fournit le procédé à la densité, avec ou sans la correction de Héron pour les cendres. L'auteur a d'ailleurs modifié celle-ci. Il recommande de retrancher des cendres sulfuriques non pas un dixième comme il on le fait d'habitude, mais un vingtième, et c'est le mode de calcul qu'il a adopté ci-dessous :

	Cendres sulfuriques	Cendres corrigées 1/20	Densité de la solution à 10 %	Humidité déduite de la densité		Humidité directe	Différence	
				non corrigée	corrigée		corrigée	non corrigée
Sucre inverti :								
a	0,48	0,46	1032,88	15,43	15,93	15,97	+ 0,04	+ 0,54
b	2.04	1,94	1033,12	14.81	16,86	17,11	+ 0 25	+ 2,30
c	3,02	2,87	1033,14	14,77	17.81	17,69	— 0,12	+ 2,92
d	3,67	3,49	1033.13	14.79	18 48	18,28	— 0 20	+ 3,49
e	6,03	5,74	1030,62	21,24	27,29	26,50	— 0,79	+ 5,26
Sucre de cannes :								
Pur	0,07	0,07	1026,66	31,05	30,57	30,57	— 0,56	— 0,48
Mélasse de Java	9	5,70	1034,23	11,44	16,67	11,44	+ 0,87	— 5,28

Comme conclusion, l'auteur pense que si l'on veut déduire l'humidité d'une prise de densité, il faut nécessairement faire une correction pour les cendres, en prenant les 19/20 du poids des cendres sulfatées et admettant qu'on doit retrancher de la densité les 8/10 du poids de cendres ainsi calculé.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 13 juin. — L'air liquide. Note de M. d'Arsonval.

L'auteur montre à l'Académie de l'air liquéfié au moyen d'une machine de l'invention de M. Linde de Munich, qui permet de rendre industriel le procédé de M. Cailletet, basé sur la détente. Les lecteurs du *Moniteur* trouveront dans la 653ᵉ livraison, n° de mai 1896, page 76 des brevets, un résumé du procédé de M. Linde, dont le brevet date du mois de juillet 1895. Il y a donc trois ans que ce brevet important est pris, et deux ans qu'il a été résumé dans le *Moniteur*. Il vient un peu tard à l'Académie. Quant à la théorie de Linde, que M. d'Arsonval a voulu indiquer pour expliquer la liquéfaction, elle est très sujette à caution, ainsi que notre collaborateur, M. Raveau, l'a rappelé à la Société de physique.

— MM. Moissan et Deslandres demandent l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 11 mai 1896. Ce pli contient une Note relative à des recherchess pectrales sur l'air atmosphérique. D'après cette note l'eau atmosphérique présenterait certaines raies spectrales non encore observées. A quel gaz appartiennent ces raies ? C'est ce qu'il s'agit de déterminer. Attendons qu'il plaise aux auteurs de cette Note de la compléter.

— Sur la mesure directe d'une quantité d'électricité en unités électromagnétiques. Application à la construction d'un compteur d'électricité. Note de M. Blondlot.

MM. Wolf, Van Tieghem, Bertrand, Berthelot, Bouchard, Duclaux, Marey, Milne-Edwards, Darboux, Moissan et Mascart, sont désignés comme membres de la Commission du prix Lecomte.

MM. Lippmann et Appell sont présentés comme candidats à la place devenue vacante au Bureau des Longitudes, par suite de la nomination de M. le Colonel Bassot à la place de Géographe.

— Sur les équations différentielles du second ordre à points critiques fixes. Note de M. Painlevé.

— Sur le problème de l'intégration au point de vue des variables réelles. Note de M. Baire.

— Sur le mélange des gaz. Note de M. D. Berthelot.

— Sur l'étude des radiations du mercure et la mesure de leurs longueurs d'onde. Note de MM. Fabry et Perot.

— Sur la résistance des aciers. Note de M. Le Chatelier.

Le manganèse, comme on le sait, augmente considérablement la résistance des aciers ; il en est de même du carbone et du nickel. Le tungstène, le molybdène et le chrome ont une influence très faible.

— Vision entoptique et sensibilité dans la tache jaune. Note de M. Charpentier.

— Sur le poids atomique de l'azote. Note de M. Vèzes.

Le poids atomique de l'azote déterminé par les données physiques a été trouvé égal à 14,005. Par les données chimiques on trouve 14,044 (Stas). Cette différence ne peut provenir d'erreurs systématiques, dont la principale résulte de l'argent employé dans l'opération ; car en tenant compte des rectifications indiquées par Stas, on arriverait au nombre 14,040 et non pas 14,005. C'est donc ailleurs qu'il faut chercher la raison de la différence trouvée.

— Sur le poids atomique du tellure. Note de M. Metzner.

Toutes les déterminations faites par l'auteur, aussi bien avec le sulfate qu'avec l'acide tellureux, ont donné des nombres plus grands que ceux trouvés par Brauner et Staudenmaier, la moyenne des résultats est égale à 127,9.

— Action du sodammonium en excès sur le phosphore rouge. Note de M. Hugot.

Lorsqu'on fait réagir le phosphore rouge sur le sodammonium en excès, on obtient un corps répondant à la formule $P^2H^3Na^3$. Traité par l'eau ou par les acides étendus, il donne du phosphure d'hydrogène gazeux. Chauffé dans le vide, il perd du gaz ammoniac, et vers 100° il laisse partir du phosphure d'hydrogène. De 150 à 200°, la proportion du phosphure diminue beaucoup, enfin à 200-300°, le gaz recueilli n'est que de l'hydrogène.

— Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène. Note de M. Williams.

On peut obtenir un carbure de tungstène TuC en chauffant dans un creuset au feu de forge de l'acide tungstique avec du fer et du coke de pétrole. Il va sans dire que, comme toujours, ce produit peut s'obtenir au four électrique. Ce carbure est très difficilement fusible ; il est très stable.

— Nouvelle méthode de séparation du géraniol et du citronnellol, par MM. Flatau et Labbé.

Procédé consistant à transformer en éthers phtaliques les alcools contenus dans les essences de géranium, roses, citronnelles, etc., et obtenus par saponification des dites essences. Les éthers phtaliques sont dissous dans la ligroïne, puis on refroidit à 5°. L'éther géranylphtalique cristallise ; on sépare les cristaux et on évapore la solution de ligroïne qui abandonne l'éther citronnellyl-phtalique.

Le géraniol ainsi obtenu bout à 228°,2 sous 750 millimètres et à 122° sous 29 millimètres. D = 0,8965, à 0°. Le citronnellol bout à 221°,5 sous 755 millimètres

L'éther géranylphtalique fond à 47°, il est facilement soluble dans tous les solvants à froid. Voici les proportions de géraniol et de citronnellol que contiennent les diverses essences.

Essence de géranium de l'Inde

Alcools — 80 %. . .	Géraniol.	63
	Citronnellol	17

Essence de citronnelle

» — 46 %. . .	Géraniol.	40
	Citronnellol	6

Essence de géranium de Bourbon

Alcools — 80 °/₀ . . .	Citronnellol	70
	Géraniol.	10

Essence de roses (Bulgarie)

» — 85 à 90 °/₀.	Géraniol.	70
	Citronnellol	15

Essence de mélisse

» — 32 °/₀. . .	Géraniol	20
	Linalol	12

— Sur la composition des poissons, des crustacés et des mollusques. Note de M. Balland.

— Sur les formes cristallines du quartz des géodes de Meylan Isère). Note de M. Gonnard.

— De la fécondation directe chez quelques plantes dont les fleurs semblent adaptées à la fécondation croisée. Note de M. Gerber.

— Un plissement remarquable à l'ouest du massif central de la France. Note de M. Glangeaud.

— Sur de nouvelles sources de pétrole du Caucase. Note de M. Venukoff.

Ces sources ont été trouvées aux environs d'Anaclie, bourg qui se trouve près de l'embouchure de l'Ingour dans la mer Noire.

— Situation atmosphérique au moment de l'ascension des ballons-sondes. Transition entre la période des cyclones (hiver) et celle des orages (été). Note de M. Tarry.

— Enregistrement des décharges électriques atmosphériques. Note de M. Ducretet.

Cet enregistrement a eu lieu au récepteur d'un poste de télégraphie hertzienne sans fil. Les décharges étaient enregistrées avant l'apparition de l'éclair et du bruit du tonnerre.

— Ascensions aérostatiques internationales du 8 juin. Note de M. de Fonvielle.

— Résultats sommaires des ascensions de trois ballons-sondes exécutées à Trappes. Note de M. Teisserenc de Bort.

M. Peroche adresse un Mémoire ayant pour titre : « Les balancements polaires et les observations astronomiques. »

— M. Perry adresse une Note intitulée : « De la Géométrie à quatre variables en biologie.

— M. Andeer adresse une Note intitulée : « Recherche sur les ostioles du système cérébro-spinal.

Séance du 20 juin. — Centenaire de la fondation du Conservatoire des Arts-et-Métiers. Note de M. Laussedat.

L'auteur invite l'Académie à se faire représenter à la fête de ce Centenaire.

— Actinométrie en ballon-sonde. Note de M. Violle.

— Sur l'étude de la haute atmosphère. Note de M. Cailletet.

— Sur la température d'ébullition de l'ozone liquide. Note de M. Troost.

Il résulte de cette note que la température d'ébullition de l'ozone liquide sous la pression atmosphérique est — 119° C.

— Préparation du calcium cristallisé. Note de M. Moissan.

L'auteur fait cette fois, mieux vaut tard que jamais, un historique des procédés employés pour obtenir le calcium pur Il critique chacun d'eux, mais il est vrai qu'il a recours à celui de MM. Liès-Bodard et Jobin pour obtenir le calcium cristallisé. La différence entre les deux procédés consiste en ce que M. Moissan ajoute un grand excès de sodium, afin de dissoudre le calcium, soluble dans le sodium fondu qui l'abandonnerait au moment de sa solidification. Pour enlever le sodium il traite le produit de la réaction par l'alcool absolu privé d'air par un courant d'hydrogène. On obtient ainsi une poudre brillante cristalline qu'on lave à l'éther anhydre. Cette poudre s'oxyde très rapidement à l'air.

On obtiendrait aussi du calcium cristallisé par électrolyse sèche de l'iodure de calcium. On emploie une cathode de nickel et une anode de charbon. Matthiessen, il est vrai, avait déjà obtenu le calcium par électrolyse d'un mélange de chlorure de calcium et de chlorure de strontium.

La poudre cristalline obtenue dans le procédé par réduction de l'iodure de calcium est blanche et brillante.

Nous nous demandons si vraiment le produit obtenu par M. Moissan est bien du calcium pur, et cela pour plusieurs raisons. D'abord, jusqu'à présent, tous les essais faits pour obtenir le calcium pur ont démontré que ce corps était jaune Davy seul l'avait obtenu à l'état argentin, or. le produit de ce chimiste était impur, du reste, M. Moissan lui même reconnait que l'on ne peut obtenir du calcium par distillation de son amalgame. Ensuite, aucun essai n'a été fait pour s'assurer de la pureté du produit, et l'on ne peut, d'après une analyse dont les chiffres sont contestables, tirer une conclusion sur la nature exacte du corps analysé. Il est à remarquer que l'analyse de la poudre a donné pour 100 : 99,8, 99,1. 99.2 de calcium dosé à l'état de chaux par calcination de l'oxalate. Ces chiffres paraissent trop exacts pour être vrais, car Fresénius fait remarquer avec beaucoup de justesse que du carbonate de chaux chauffé pendant cinq quarts d'heure (le poids étant alors constant) avec beaucoup de précaution dans un creuset en platine a donné 74,5 °/₀ de chaux, alors que, théoriquement, on aurait dû avoir 56 °/₀. Tout l'acide carbonique était donc loin d'être chassé. M. Moissan aurait dû contrôler son analyse par le sulfate. Enfin, rien ne prouve que le corps obtenu ne soit pas un hydrure, et cela a d'autant plus de raison d'être que Winckler a obtenu un composé semblable par réduction de la chaux au moyen du magnésium et que M. Moissan dit lui-même que le calcium donne un hydrure CaH^2 avec l'hydrogène, et que cet hydrure est blanc. Or, dans le mode de préparation indiqué il y a production d'une abondante quantité d'hydrogène naissant. Il eût été facile de se rendre compte de la présence d'hydrogène dans le corps obtenu par M. Moissan, en mesurant l'hydrogène dégagé par l'action de son produit sur l'eau.

— Note sur la classification des Tuniciers, par M. Perrier.

— Nouveaux gaz de l'air atmosphérique. Note de MM. Ramsay et Travers.

Par distillation fractionnée de l'argon, MM Ramsay et Travers ont réussi à isoler deux nouveaux gaz, l'un qu'ils nomment *Néon* (nouveau), donne un spectre formé d'un grand nombre de raies très fortes dans le rouge orangé et le jaune, et de quelques lignes dans le violet foncé. L'autre, qui est resté comme résidu solide après distillation de l'argon, possède une densité de 19,87. Il fournit, entre autres raies, une verte qui occupe une position non encore reconnue, et une jaune qui ne coïncide ni avec celle de l'hélium ni avec celle du krypton ; sa longueur d'onde est 5849,6. On peut la nommer D5. Ce second gaz est le métargon.

— Sur les Rubiacées de la flore de Madagascar. Note de M. Drake del Castillo.

— Découverte d'une nouvelle comète à l'Observatoire de Nice. Note de M. Giacobini.

— Éléments provisoires de la Comète Perrine (14 juin 1898). Note de M. Fayet.

— Observations de la Comète Coddington, de la Comète Perrine et de la Comète Giacobini faites à l'Observatoire de Toulouse à l'équatorial Brunner de 0,25 m. d'ouverture. Note de M. Rossard.

— Observations des nouvelles Comètes Coddington (1898, juin 18), et Giacobini (1898, juin 18), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la Tour de l'ouest). Note de M. Bigourdan.

— Observations de la nouvelle Comète Perrine (1898, juin 14), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest). Note de MM. Bigourdan et Fayet.

— Observations de la comète Coddington (11 juin 1898), faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux. Note de M. Picart.

— Application des franges d'interférence, à grandes différences de marche, à l'étude des micromètres. Note de M. Maurice Hamy.

— Le groupe d'équivalence et ses bases cinématiques. Note de M. J. Andrade.

— Sur la stabilité de l'équilibre. Note de M. Lecornu.

— Sur un appareil dit Anémotrope. Note de M. Maillet.

— Méthode pour la mesure optique de longueurs pouvant atteindre plusieurs décimètres. Note de MM. Fabry et Perot.

— Influence de la trempe sur la résistance électrique de l'acier. Note de M. Le Chatelier.

— Sur le redressement des courants alternatifs. Note de M P. Janet.

— Sur la multiplication paradoxale de la décharge dérivée d'un condensateur. Note de M. Swyngedauw.

— Résistance du corps de l'homme dans la période d'état variable du courant galvanique. Note de M. Dubois.

— Sur les sulfoantimonites des métaux alcalino-terreux. Note de M. Pouget.

Lorsqu'on traite une dissolution de baryte par l'hydrogène sulfuré on obtient une solution dont la composition peut être représentée par la formule $Ba(SH)^2 + nH^2O$ et $BaS + nH^2O$. Le sulfhydrate réagit à chaud sur le sulfure d'antimoine en donnant un orthosulfoantimonite $Sb^2S^6Ba^3 + 8H^2O$ en cristaux jaunes. La liqueur évaporée laisse déposer le même corps qui est en écailles cristallines très brillantes. Le sulfure neutre $BaS + nH^2O$ donne le même produit ; à froid cependant la réaction n'est plus la même, il se forme du pyrosulfoantimonite $Sb^2S^5Ba^2 + 8H^2O$, si le sulfure de baryum n'est pas en excès.

Ces corps sont facilement décomposés par l'eau qui leur enlève du sulfure de baryum et donne en même temps un produit répondant à la formule $Sb^2S^6Ba^3 + 10H^2O$.

Le sulfure de strontium en solutions préparées comme celles de baryum donne, avec le sulfure d'antimoine, un orthosulfoantimonite. Lorsque la liqueur est évaporée dans le vide, elle laisse des cristaux de pyrosulfoantimonite $Sb^2S^5Sr^2 + 15H^2O$. Le sulfure neutre de strontium $SrS + nH^2O$ ne donne que du pyroantimonite, qui est soluble dans l'eau sans décomposition appréciable.

Le sulfhydrate de calcium $Ca(SH)^2 + nH^2O$ ne donne, avec le sulfure d'antimoine, que du pyrosulfoantimonite. On n'a pu obtenir de l'orthosulfoantimonite.

— Bases pyridiques. Note de M. Delépine.

L'étude de la chaleur de formation de la pyridine et de la pipéridine a donné les chiffres suivants :

		Pyridide.	Pipéridine.
Chaleurs de formation.	A l'état liquide	— 21,1 cal.	+ 24,5
	A l'état gazeux	— 29,7 »	+ 16,6

Pour la chloropipéridine on trouve, pour la chaleur de formation à partir des éléments + 30,8 cal., d'où l'on déduit :

$$C^5H^{10}AzH \text{ liquide} + Cl^2 \text{ gaz.} = C^5H^9AzCl \text{ liquide} + HCl \text{ gaz.} + 28,3 \text{ cal.}$$
$$C^5H^{10}AzH \text{ diss.} + ClOH \text{ diss.} = C^5H^9AzCl \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.} + 37,2 \text{ cal.}$$

Avec la pipéridéine ou mieux dipipéridéine $(C^5H^9Az)^2$ on a pour chaleur de formation + 2 × 14,6 cal.

La δ-aminovaléraldéhyde avec laquelle on fait la synthèse de la piperidéine, donne comme chaleur de formation à l'état solide 44,45 cal. La production de la dipipéridéine à partir de la δ-aminovaléraldéhyde donne lieu à la réaction suivante :

$$\underset{\delta\text{-Aminoraléraldéhyde.}}{2C^5H^{11}AzO \text{ solide}} \longrightarrow \underset{\text{Dipipéridéine.}}{(C^5H^9Az)^2 \text{ sol.}} + 2H^2O \text{ sol.} + 2 \times 40,5 \text{ cal.}$$

Le dégagement de chaleur est très grand, et l'on ne saurait imputer cette production de chaleur à la polymérisation de la pipéridine, car, en admettant que cette dernière soit égale à celle trouvée dans la transformation de l'amylène en diamylène, c'est-à-dire 11,8 cal., il reste encore un chiffre très élevé.

L'hydrogénation de la pyridine et l'oxydation de la pipéridine sont des réactions exothermiques.

— **Sur quelques bases dérivées de la pipéridine. Note de M. G. André.**

L'auteur a soumis à une nouvelle étude les bases qui dérivent de la pipéridine et des carbures éthyléniques, tels que l'éthylène, le propylène et son isomère le triméthylène. Il a également étudié quelques bases oxygénées dérivées de la glycérine. Tous ces corps sont diazotés, ceux dérivés des carbures ne sont pas oxygénés, ceux dérivés de la glycérine sont oxygénés.

En faisant réagir à froid 2 molécules de pipéridine sur 1 molécule de chlorure d'éthylène, on obtient le dichlorhydrate de dipipéridine éthylène. On peut aussi préparer la base en traitant 1 molécule de bromure d'éthylène par 2 molécules de pipéridine en présence de la potasse aqueuse. La base forme un hydrate en gros cristaux qui se dissocient par la chaleur en donnant de l'eau et la dipipéridine éthylène. Avec le chlorure d'éthylène (1 mol.), et la pipéridine (2 mol.), on obtient un mélange dont on n'a pu séparer une espèce bien définie. Le bromure d'éthylidène dans les mêmes conditions, en présence de la potasse aqueuse, donne un liquide huileux qui se décompose à l'ébullition, même dans le vide. S'il y a production d'une base, elle est très instable.

Le bromure de propylène donne, avec la pipéridine, en présence de la potasse aqueuse, une base bouillant à 268-269° (H = 745 millimètres), dont la densité à 16° est égale à 0,9225, c'est la dipipéridine méthyléthylène. Cette base paraît donner un hydrate qui se dissocie par la chaleur. Le bromure de triméthylène forme aussi une base déjà obtenue par Töhl. Cette base bout à 278-279° (H = 752 millimètres). C'est une dipipéridine triméthylène. Sa densité est égale à 0.9183 à + 16°; elle ne se solidifie pas à — 23°. Elle forme avec l'eau un hydrate cristallisé qui se dissocie déjà à la température ordinaire.

La dibromhydrine α (point d'ébullition 109-110° sous 25 millimètres de pression), donne naissance à la triméthylène dipipéridine $C^5H^{10}AzCH^2.CHOH.CH^2C^5H^{10}Az$, elle bout à 171-172°. D = 0,9812 à + 15°. Avec la dibromhydrine β (point d'ébullition 114°-115° pour H = 17 millimètres.) on obtient une base bouillant à 178-180°. D = 0,9877 à + 15°. Aucune de ces deux bases ne donne d'hydrate par agitation prolongée et refroidissement au contact de l'eau.

— Sur les dérivés bromés de la morphine. Note de M. Causse.

La morphine traitée par le brome en présence d'acide bromhydrique concentré donne deux bromhydrates de tétrabromomorphine. L'un deux, le dérivé α, est insoluble dans l'eau froide, l'alcool méthylique et le chloroforme, assez soluble dans l'eau bouillante et l'alcool ordinaire. Il dévie le plan de polarisation de la lumière. L'alcoolate de sodium et l'oxyde d'argent lui enlèvent du brome en donnant un corps cristallin jaune ayant les propriétés des quinones. Traité par un grand excès de lessive de soude bouillante, il donne un gaz alcalin à odeur de diméthylamine. La masse reprise par l'eau acidulée ne cède à l'éther que du phénol. Le bromhydrate α cristallise en cristaux incolores fusibles à 218°.

Le dérivé β se forme quand on met en digestion avec une solution étendue d'hyposulfite de sodium les produits d'addition obtenus par l'action du brome sur une solution chloroformique éthérée ou aqueuse de morphine. Il prend aussi naissance quand on traite avec précaution par l'eau oxygénée ou le permanganate de potassium les eaux-mères qui ont abandonné le composé α. Il donne des cristaux jaunes, infusibles, insolubles dans l'eau froide. Traité par l'oxyde d'argent, il perd du brome et donne un résidu brun amorphe. Par la soude, il se comporte comme le dérivé α. La tétrabromomorphine se prépare par l'action de carbonate sodique sur le bromhydrate α. C'est un corps difficile à obtenir, incolore; il jouit de propriétés basiques et acides. L'auteur a préparé divers sels de cette tétrabromomorphine tels que le sulfate, l'oxalate et une combinaison barytique.

— Sur de nouvelles duiréthanes aromatiques de la pipérazine. Note de MM. Cazeneuve et Moreau.

— Action du chlore sur le chlorure d'éthylène en présence du chlorure d'aluminium. Note de M. Mouneyrat.

Le chlorure d'aluminium, en réagissant à la température de 70-75° sur le chlorure d'éthylène, donne de l'acétylène. Si l'on fait arriver un courant de chlore dans le mélange, il se produit du tétrachloréthane dissymétrique et du tétrachlorure d'acétylène. Dans cette opération, il n'y a pas eu explosion; cela tient à ce que toute trace d'eau était soigneusement éliminée. La chloruration en présence du chlorure d'aluminium n'est pas fonction de la proportion de ce dernier, mais de la température. En opérant à 118-120° avec la même proportion de chlorure d'aluminium qu'à 100°, on obtient de l'hexachloréthane. On peut bromurer en même temps que la chloruration se produit : on a alors un dérivé chorobromé. Ainsi à 105°, le tétrachlorure d'acétylène fournit, en présence du chlorure d'aluminium et du brome, du dichlorodibrométhane.

— Synthèse de l'acide tétraméthylglutarique. Note de M. Blaise.

En modifiant la méthode de Reformatsky, qui consiste à faire agir, en présence du zinc, l'éther formique sur un éther d'un acide bromé, on a pu introduire deux résidus alcooliques différents dans la molécule, et obtenir ainsi l'acide tétraméthylglutarique.

En effet, si au lieu de 2 molécules de bromonobutyrate d'éthyle on prend une molécule de cet éther et une molécule d'éther bromacétique, on arrive à produire l'éther tétraméthyl β-oxyglutarique symétrique qui, saponifié, donne l'acide correspondant. Ce dernier, chauffé à 135° avec de l'acide iodhydrique saturé à 0°, donne l'acide tétraméthylglutarique symétrique fusible à 113°C.

— Sur une combinaison cristallisée de l'acétylène avec le chlorure cuivreux. Note de M. Chavastelon.

Ce composé, cristallisé en prismes hexagonaux, prend naissance soit par l'action d'un courant d'acétylène sur le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, soit sur une solution aqueuse ou alcoolique de ce chlorure en présence du cuivre. Sa composition répond à la formule $C^2H^2Cu^2Cl^2$.

— Sur le palmaire cutané et son évolution. Note de M. Cannieu.

— Sur les pièces buccales des Acariens. Note de M. Brucker.

— Étude des glandes défensives de quelques Coléoptères. Note de M. Bordas.

— Les microorganismes des Lignites. Note de M. Renault.

— Sur l'emploi des engrais en horticulture. Note de MM. Hébert et Truffaut.

— M. Potain présente, au nom de M. Imbert de Montpellier, des photographies radioscopique du corps humain

— M. Lévy met sous les yeux de l'Académie des photographies en couleurs obtenues par M. Dugardin.

— M. Perry adresse un Mémoire ayant pour titre : « Notes de Physiologie mathématique ».

Séance du 27 juin. — Formules générales donnant des volumes de D pour lesquelles l'équation $t^2 - Du^2 = -1$ est résoluble en nombres entiers. Note de M. de Jonquières.

— M. Bergeaud adresse un Mémoire ayant pour titre : « Entomologie intertropicale. Particularités sur les mœurs de quelques insectes ».

— M. Willot adresse un Mémoire sur la destruction des hématodes et de tous les insectes qui se trouvent dans le sol, le phylloxéra y compris.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce la perte que vient de faire la science dans la personne de M. Paul Serret, décédé à Paris le 24 juin 1898.

— Détermination d'une surface par ses deux formes quadratiques fondamentales. Note de M. Raffy.

— Sur le mélange des gaz. Note de M. Van der Waals.

Critiquant le travail de M. Berthelot sur les mélanges gazeux, M. Van der Waals ne pense pas qu'il soit possible de calculer la densité d'un mélange en ne connaissant que les propriétés des gaz qui le composent, comme l'a fait M. D. Berthelot ; la densité, calculée d'après les données de ce dernier, ne peut être regardée que comme approchée.

— Sur le mélange des gaz. Note de M. D. Berthelot.

En réponse à la critique de M. Van der Waals, M. Berthelot dit qu'il est au fond d'accord avec ce physicien, mais que son but était d'établir le mode de raisonnement applicable aux cas de ce genre. Il suppose que l'on détende les gaz séparés jusqu'à une pression infiniment faible, qu'on les mélange alors, puis qu'on comprime le mélange ; il s'est basé sur l'hypothèse que l'on pouvait remplacer $\alpha_{1.2}$ par $\sqrt{\alpha_1\alpha_2}$ hypothèse dont les vérifications numériques ont en quelque sorte confirmé la légitimité.

— Sur le mélange des gaz. Note de M. Leduc.

Cette note a aussi pour but de relever certaines données de M. D. Berthelot dans son essai sur le mélange des gaz. M. Leduc trouve, entre autres choses, que la concordance entre les nombres trouvés pour la compressibilité d'un mélange d'acide carbonique et d'acide sulfureux est trop parfaite. Pour lui, bien que les données critiques des gaz mélangés, que le calcul fait intervenir seules, jouent le rôle principal pour les gaz faciles à liquéfier, il faut tenir compte aussi de leur atomicité et de leur poids moléculaire.

— Sur la chaleur spécifique de l'air à pression constante. Note de M. Leduc.

Les résultats de Regnault, relatifs à l'air, sont entachés d'une erreur systématique, du fait de la détente, d'environ 1/160. Son résultat moyen 0,2375 doit donc être porté à 0,239, indépendamment de toute autre considération, et tout porte à croire que ce nombre est approché par défaut.

— Sur la radiation des manchons à incandescence. Note de MM. Le Chatelier et Boudouard.

La théorie du bec Auer peut être ainsi formulée : le manchon est composé d'une matière dont le pouvoir émissif à la température où il fonctionne est différent pour les différentes radiations ; c'est donc, au moins, à cette température, ce que l'on appelle un corps coloré. Son rendement avantageux résulte de ce que son pouvoir émissif très grand, voisin de l'unité pour les radiations bleues, vertes et jaunes, est moindre pour le rouge, sans doute beaucoup plus faible pour l'infra rouge. La proportion d'énergie rayonnée sous forme de radiations visibles, est, par suite, très grande ; cependant la valeur de l'énergie ainsi rayonnée est moindre que celle qui serait émise par un corps noir pris à la même température. Mais un corps noir semblable, placé dans les mêmes conditions de chauffage et avec une même étendue de surface rayonnante, prendrait seulement une température beaucoup plus basse et n'aurait qu'un rendement lumineux très faible.

— Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent et réaction inverse. Note de M. Pélabon.

1° Dans un système qui renferme initialement de l'hydrogène et du sulfure d'argent, il se forme, à une température supérieure à 250°, de l'hydrogène sulfuré dont la proportion *croît* d'abord avec le temps, puis demeure *invariable*. 2° Dans une tube où l'on a enfermé, au contraire, de l'hydrogène sulfuré et de l'argent métallique, la proportion d'hydrogène sulfuré diminue, par suite de la formation de sulfure d'argent et d'hydrogène, jusqu'à une certaine valeur limite. 3° Pour une même valeur de la température supérieure à 350°C. les deux limites sont identiques. 4° Quelque soit le système initial, l'équilibre est obtenu en un temps d'autant plus long que la température est plus basse.

— Sur la chaleur de formation du carbure de lithium. Note de M. Guntz.

La chaleur de formation du carbure de lithium à partir des éléments est égale à + 11,3 cal.

— Sur les fonctions organiques pouvant se combiner au sulfate mercurique. Cas des acétones. Note de M. Denigès.

Voici les composés qui peuvent s'unir au sulfate mercurique : Thiophène et ses dérivés, carbures éthyléniques, benzéniques, terpéniques et leurs dérivés, aldéhydes et acétones.

— Sur un mode général de préparation des éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique. Note de MM. Cazeneuve et Morel.

La méthode la plus facile et la plus féconde pour préparer les éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique consiste à faire réagir sur les carbonates des phénols les dérivés alcooliques sodés ou potassés, ou plus favorablement, dans certains cas, des solutions alcooliques des bases organiques.

— Sur les dérivés nitrés résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'ouabaïne. Note de M. Friedel.

L'ouabaïne traitée par l'acide nitrique étendu donne des dérivés dont l'un, le plus abondant, s'obtient à une température de 50 à 60°. Ce corps, en aiguilles soyeuses, fond vers 300°, il est peu soluble même

à chaud dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique, il se dissout bien dans l'acétone bouillante, mais moins à froid ; il est très soluble dans les solutions alcalines froides ; il répond à la formule $C^{23}H^{24}Az O^{10}$. Un second dérivé nitré s'obtient à froid ; il ne faut pas dépasser 15°. Ce corps est presque insoluble dans les dissolvants neutres usuels, il se dissout bien dans les alcalis dilués. Il fond à 280°, il est représenté par la formule $C^{23}H^{25}(KO^{2})O^{6}$.

— Sur les acides des essences de géranium. Note de MM. Flatau et Labbé.

L'essence de géranium de l'Inde saponifiée donne du géraniol, et un acide répondant à la formule $C^{14}H^{28}O^{2}$ qui en fait un isomère de l'acide myristique, qui fond à 53°,8, tandis que l'acide en question fond à 28°2.

L'essence de géranium de Bourbon donne un acide dont le sel d'argent est représenté par la formule $C^{10}H^{17}O^{2}Ag$, il contient aussi des acides acétique et valérique.

— Action du cyanamide sur le chloranile en présence de la potasse. Note de M. Imbert.

En faisant réagir le chloranile (1 molécule) finement pulvérisé, mis en suspension dans 150 à 200 centimètres cubes d'eau tenant en solution 2 molécules de cyanamide, en présence de 4 molécules de potasse ajoutée par petites portions dans le mélange en ébullition, on obtient un corps répondant à la formule $CAz^{2} = C^{6}Cl^{2}(OK)^{2} = Az^{2}C$ Traité par la potasse à ébullition, ce corps dégage AzH^{3} et donne du chloranilate de potassium. Soumis à l'action d'un acide, le dérivé potassique du chloranile donne un corps violet qui n'a pu être isolé à l'état de pureté, et représenté par la formule :

$$CAz^{2} = C^{6}Cl^{2}(OH)^{2} = Az^{2}C.$$

Dans certaines conditions mal déterminées l'acide chlorhydrique concentré donne un précipité avec dégagement gazeux. Ce précipité, bien lavé et dissous dans l'éther acétique, donne à l'analyse des résultats qui répondent à peu près à la formule

$$CAz^{2} = C^{6}Cl^{2}(OH)^{2} = O.$$

Après traitement par l'éther acétique, il reste un résidu vert qui paraît être un acétal.

— Contribution à la recherche du manganèse dans les minéraux, les végétaux et les animaux. Note de M. Pichard.

Le manganèse se rencontre dans un grand nombre de familles végétales, terrestres et marines. Ce métal parait se concentrer dans les parties de la plante en activité végétative, dans les feuilles, les jeunes pousses ; mais ce sont surtout les graines des plantes phanérogames qui en sont le plus chargées.

Séance du 4 juillet. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Ferdinand Cohn, correspondant pour la section de botanique, professeur à l'Université de Breslau, décédé subitement le 25 juin dans sa soixante-et-onzième année. M. Van Tieghem fait remarquer que M. Cohn s'était fait connaître surtout par ses travaux sur les Algues et les Bactériacées en particulier, *dont il a institué le premier la culture*, et fut ainsi un précurseur de Pasteur, ayant, il y a plus de 25 ans, inauguré l'ère des recherches sur les infiniment petits.

— Tables numériques pour faciliter le développement par interpolation de la fonction perturbatrice. Note de M. Callandreau.

— Sur l'équilibre élastique d'un barrage en maçonnerie à section triangulaire. Note de M. Maurice Lévy.

— Sur l'entretien du mouvement pendulaire sans perturbation. Entretien du pendule géodésique. Note de M. Lippmann.

— Observations nouvelles sur le phénomène de Zeeman. Note de MM. H. Becquerel et Deslandres.

— Sur la décomposition de l'eau par les sels de chrome et sur l'emploi de ces sels pour l'absorption de l'oxygène. Note de M. Berthelot.

Le chlorure chromeux en solution chlorhydrique décompose, même à froid, l'eau avec dégagement d'hydrogène. La réaction est lente ; et elle semble due à ce que les solutions de chlorure chromeux vertes se changent en solutions violettes sous l'influence du temps avec un dégagement de 18,8 cal. ; l'acide chlorhydrique n'est pas susceptible de transformer de suite l'oxychlorure en chlorure (solution verte) ; mais quand, avec le temps, le chlorure vert se change en son isomère violet, l'acide tend à transformer la dissolution en sesquichlorure avec un dégagement complémentaire de 13 cal., énergie auxiliaire qui intervient alors pour déterminer la décomposition lente de l'eau.

— Sur la réaction entre l'hydrogène libre et l'acide azotique. Note de M. Berthelot.

L'hydrogène et l'acide azotique n'exercent aucune action réciproque ni à froid, ni à 100°, même dans les conditions où l'acide azotique se décompose pour son propre compte avec dégagement d'oxygène (exposition à la lumière)

— Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium. Note de M. Moissan.

On obtient par union directe du calcium et de l'hydrogène un hydrure transparent, cristallin, de formule CaH^{2}. Cet hydrure est stable à haute température. C'est un réducteur énergique.

— L'arbre à cidre dans les prairies à faucher. Applications sur 60 hectares. Note de M. Ad. Chatin.

— Notice sur les travaux de M. Paul Serret, par M. Darboux.

— M. Paul Serret avait obtenu en 1890 le prix Gegner. Né à Aubenas le 16 octobre 1827, il fut reçu en 1849 à l'École normale supérieure, section des Sciences. Il fut reçu, dès la première année, licencié ès-science avec le n° 1. Mais malheureusement son manque de goût pour la chimie et la physique le firent refuser la seconde année à la licence ès-sciences physiques. Aussi ne put-il entrer dans l'Université et resta-t-il professeur libre à Paris. Malgré les difficultés de l'existence, M. Paul Serret publia un grand nombre de travaux qui le rangent parmi les plus savants mathématiciens de notre époque.

— M. Leyden est nommé par trente-deux voix contre cinq attribuées à M. Zambaco, membre corres-

pondant pour la section de médecine et de chirurgie en remplacement de M. Wirchow nommé associé étranger. Cette nomination a été saluée avec enthousiasme par la presse médicale d'outre Rhin.

La Société de géographie d'Alger appelle l'attention de l'Académie sur la question de la décimalisation du temps et des angles.

— Observations de la comète Giacobini et de la comète Coddington, faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux. Note de M. Picard.

— Vitesse de propagation des discontinuités dans les milieux en repos. Note de M. Vieille.

— Une enveloppe métallique ne se laisse pas traverser par les oscillations hertziennes. Note de M. Branly.

— Mécanisme de la décharge par les rayons X. Note de M. Sagnac.

— Transformations isothermiques irréversibles d'un mélange. Développement de la relation conditionnelle de l'équilibre. Note de M. Ponsot.

— Sur les verres bleus à base de chrome. Note de M. Duboin.

On peut obtenir de très beaux verres bleus en colorant par le chromate de potasse les verres suivants :

$$1^{o}) \ 4{,}5\ SiO^2,\ Al^2O^3,\ 3BaO$$
$$2^{o}) \ 4{,}5\ SiO^2,\ Al^2O^3,\ 1{,}5\ CaO,\ 1{,}5\ BaO$$
$$3^{o}) \ 28\ SiO^2,\ 9B^2O^3,\ 16BaO,\ 3Al^2O^3.$$

— Sur le séléniate de cuivre et son emploi à la préparation de l'acide sélénique. Note de M. Metzner.

On obtient le séléniate de cuivre en saturant par l'oxyde de cuivre préparé par voie humide au moyen du nitrate de cuivre le mélange d'acide sélénique et d'acide chlorhydrique provenant de l'action du chlore sur l'acide sélénieux. Le séléniate de cuivre étant insoluble dans le chlorure, on arrive à le séparer complètement de ce dernier en concentrant convenablement la liqueur. Soumis à l'électrolyse à chaud et en solution saturée, le séléniate de cuivre donne de l'acide sélénique pur.

— Analyse volumétrique en liqueur alcaline par un réducteur ferreux. Note de M. Job.

L'auteur propose d'employer comme agent réducteur, dans les analyses volumétriques en liqueur alcaline, une dissolution d'un sel ferreux dans le pyrophosphate de sodium.

— Analyse volumétrique d'un mélange d'éthers phosphoriques acides et d'acide phosphorique. Note de M. Cavalier.

— Sur le dosage de l'acide phosphorique. Note de M. Lasne.

Malgré les observations de M. Vignon, l'auteur affirme, d'après ses expériences, que la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien est complète dans une liqueur contenant le tiers de son volume d'ammoniaque à 22°. Il suffit de laisser déposer 15 à 16 heures.

— Sur les phénylméthanes des éthers et des nitriles de quelques oxyacides. Note de M. Lambling.

Il résulte de cette note que les groupements CAz, C^6H^5CO, CCl n'exercent pas d'influence sensible sur la fixation de l'isocyanate de phényle sur l'oxhydryle alcoolique voisin. D'autre part, cet isocyanate paraît aussi bien se fixer sur l'oxydryle des alcools tertiaires que sur celui des alcools primaires ou secondaires.

— Sur une nouvelle combinaison de l'acétylène avec un oxychlorure cuivreux, répondant à la formule $C^2H^2Cu^2Cl^2.\ Cu^2O$, par M. Chavastelon

Lorsqu'on laisse tomber dans l'eau distillée privée d'air et à la température ordinaire, un cristal du composé $C^2H^2Cu^2Cl^2$, on le voit bientôt prendre une couleur violette. La transformation complète n'a lieu qu'après plusieurs jours de contact avec l'eau. Le nouveau corps a pour formule :

$$C^2H^2Cu^2Cl^2\ Cu^2O$$

Il se forme d'après l'équation :

$$2(C^2H^2Cu^2Cl^2) + H^2O = C^2H^2Cu^2Cl^2Cu^2O + C^2H^2 + 2HCl$$

— Sur l'éthane dipyrocatécine. Note de M. Moureu.

Par l'action du tétrabromure d'acétylène sur la pyrocatéchine dipotassée, on obtient un composé $C^6H^4O^2 = C^2H^2 = C^6H^4O^2$ qui est l'éthane pyrocatéchine. Ce corps semble donc être un acétal glyoxalique de la pyrocatéchine ; cependant il ne se dédouble pas en pyrocatéchine et glyoxal, mais en pyrocatéchine et un autre corps $C^8H^8O^4$.

— Action de l'hydrogène sur le paratungstate de potassium. Note de M. Hallopeau.

Lorsqu'on chauffe du paratungstate de potassium avec de l'hydrogène, on obtient à basse température du bioxyde de tungstène et de l'oxyde bleu de tungstène ; à une température plus élevée, le bronze de tungstène $K^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$.

Il est assez facile de n'obtenir que ce corps si l'on opère bien exactement à la température déterminée (presque la température de fusion du verre). Enfin au rouge vif, ce bronze de tungstène est réduit à son tour et fournit du tungstène métallique.

— Absorption des liquides par les textiles. Note de M. Léo Vignon.

Les textiles ont pour chaque liquide des pouvoirs absorbants spécifiques. La soie possède le pouvoir absorbant le plus considérable ; la laine vient ensuite avec un pouvoir absorbant presque égal. Le coton possède un pouvoir absorbant beaucoup moindre.

— Sur les fonctions du pancréas chez les squales. Note de M. E. Yung.

— Sur le développement et la structure de la larve de quelques Bryozoaires chéilostomes. Note de M. Calvet.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 8 juin.

M. le secrétaire donne lecture *in extenso* d'un travail très important de M. Maurice Prud'homme sur la teinture de la laine envisagée relativement à la constitution de cette fibre.

(Nous avons publié ce travail dans le *Moniteur scientifique*, n° de juillet).

Le comité remercie M. Prud'homme de sa communication et en demande l'impression au Bulletin.

L'auteur du travail, devise *Idéal*, concourant au prix n° 56 (séance du 10 mars 1897), régulateur automatique pour étendage, propose, dans une lettre du 19 mai 1898, l'exécution de son appareil aux frais de la Société, en se réservant les droits d'auteur. Le comité, peu porté à faire cette expérience, rejette cette proposition et attend pour se prononcer que l'auteur ait exécuté lui-même son appareil et le lui ait soumis.

L'auteur du travail au concours *Vert et vieux* déclare, dans une lettre du 31 mai 1898, ne pouvoir faire connaître le traitement qu'il emploie pour le blanchiment de la laine. Le comité considère cette réponse comme le retrait de la demande de prix, il ne peut, en effet, se prononcer sur une question dont il ne connaît pas l'économie.

M. Albert Scheurer donne lecture d'un mémoire de M. Félix Binder sur le flambage des tissus au moyen des flammes de gaz aspirées. L'auteur débute par une notice historique sur la question ; il examine les raisons qui ont provoqué l'insuccès des appareils aspirateurs proposés jusqu'à ce jour et termine par la description du dispositif qu'il a adopté et qui a assuré la bonne marche de sa nouvelle machine.

Le côté saillant de ce perfectionnement consiste dans le refroidissement des parois de l'organe d'aspiration qui se trouve placé en regard de la rampe à gaz. L'appareil de M. Binder travaille journellement depuis plus d'une année dans les ateliers de la Société de Manufacture d'indiennes Emile Zündel, à Moscou, et n'a donné lieu depuis ce temps à aucune critique, ni au point de vue de son fonctionnement, ni à celui des résultats obtenus.

Le mémoire est accompagné d'une table résumant les résultats des essais comparatifs que l'auteur a faits entre la nouvelle méthode de flambage et l'ancienne. L'examen des chiffres fait ressortir l'économie considérable de combustible et de temps qu'on peut réaliser au moyen de l'aspiration des flammes ; le prix de revient du nouveau procédé est même inférieur à celui du grillage sur les plaques métalliques ou sur les cylindres chauffés au rouge.

M. Nœlting rend compte des résultats qu'il a obtenus en répétant les opérations décrites dans la demande de prix, devise *Quand même*, pour la production d'un succédané de musc. Aucun corps à odeur musquée n'a pu être séparé des goudrons formés ; aussi l'auteur, M. Schmid, qui s'est fait connaître par une demande de brevet anglais, a été prié d'envoyer aux examinateurs des échantillons du produit final et des matières premières. M. Schmid n'ayant pas donné de réponse, le comité abandonne la question.

M. Jeanmaire a examiné le pli cacheté de M. Fourneaux sur un procédé de fabrication d'un article imitant le genre bleu indigo rongé et pense qu'il n'y a pas lieu de publier le pli datant du 23 juillet 1894, car le procédé a été suffisamment vulgarisé bien avant cette date.

Quant à la note de 1898, elle offre assez d'intérêt pour être résumée au procès-verbal.

On foularde la marchandise blanche dans le bain suivant :

GROS BLEU

12 litres eau d'adragante 65/100	118 litres eau
28 » bleu d'alizarine S en pâte	20 » acétate de chrome 20°Bé
28 » bleu indien W5 (Geigy)	1/2 » bisulfite de soude.

On sèche à la hot-flue, passe au mather-platt, puis vaporise une heure sans pression.

Suit l'impression du rongeant :

RONGEANT

8 litres eau bouillante	50 grammes jaune naphtol (pour moyen)
6 kilogrammes acide citrique	16 litres gomme insoluble épaisse
3 » carbonate de magnésie	
à froid 3 litres ammoniaque	8 kilogrammes prussiate de soude
24 » eau bouillante	16 litres gomme insoluble épaisse.
24 kilogrammes chlorate de soude	

On vaporise une heure sans pression en évitant une vapeur trop humide, lave et savonne.

Le rongeant se conserve indéfiniment et le procédé, fonctionne d'une façon régulière.

M. Jeanmaire ajoute que la substitution de prussiate jaune en prussiate rouge n'offre aucun avantage ; de plus, le rongeant au prussiate jaune et chlorate a le désavantage d'affaiblir la fibre ; cet inconvénient disparaît par l'emploi de prussiate rouge. Le comité prie M. Jeanmaire de lui présenter une note sur cette question.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe — IIe PARTIE

Livraison 681 — **SEPTEMBRE** — **Année 1898**

SUR LES KÉTONES DE LA VIOLETTE ET LES COMBINAISONS AVOISINANTES DE LA SÉRIE DU CITRAL (GÉRANIAL)

Par **M. Ferd. Tiemann** [1].

Traduction du mémoire original, revue et corrigée par l'auteur

Le but de cette note est de représenter un tableau d'ensemble des principaux résultats des investigations scientifiques poursuivies durant le dernier lustre sur le sujet énoncé dans notre titre.

La chimie des kétones de la violette est sortie des études sur la racine d'iris [2].

Un assez grand nombre des corps odorants les mieux caractérisés dérivent de glucosides engendrés par le processus vital des végétaux. Rappelons l'essence d'amandes amères dérivée de l'amygdaline, l'aldéhyde salicylique, la vanilline, produits d'oxydation de la salicine, de la coniférine, etc. Par analogie on devait attribuer l'origine du parfum de la violette au glucoside iridine qu'on extrait en notable quantité de la racine d'iris ; l'étude de ce glucoside a démontré le mal fondé de cette hypothèse et l'on reconnut par la suite que le parfum de violette de la racine d'iris est dû à une méthylkétone, l'irone : $C^{13}H^{20}O$ ou $C^{11}H^{17}-CO-CH^3$, qui n'a de rapport chimique prochain avec aucun des nombreux produits de transformation du glucoside iridine.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique, l'irone perd de l'eau et se métamorphose en un hydrocarbure terpénique, non saturé, l'irène $C^{13}H^{18}$, dont les produits de décomposition méthodique appartiennent sans conteste à la série des dérivés par oxydation d'une dihydronaphtaline monométhylée dans le noyau aromatique, diméthylée à un seul et même atome de carbone du noyau alicyclique [3].

La première action des agents oxydants sur l'irène transforme ce carbure en un produit d'oxydation de la dihydronaphtaline triméthylée $C^{13}H^{16}O^3$ que P. Kruger et moi avions d'abord dénommé trioxydéhydro-irène et formulé :

```
              CH³  (1)  CH³
                  \ C /
        (4)      /      \ CH.OH
   H³C.C⁶H³ <             |
                 \        / CH.OH
                   CO  /
                  (2)
```

L'étude ultérieure de cette combinaison a montré qu'elle doit être envisagée comme une oxylactone, dont nous donnons la formule développée ci-dessous, à laquelle convient mieux dès lors la dénomination de déhydro-irènoxylactone.

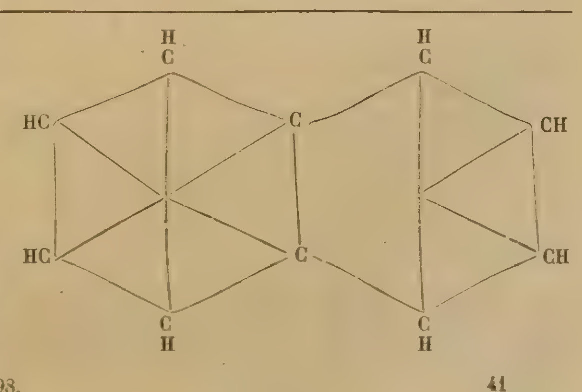
(1) *Berichte der deutsch. Ch. Ges.* Mai 1898, p. 808.

(2) G. de Laire et Ferd. Tiemann ; sur l'iridine, le glucoside de la racine d'iris. — Ferd. Tiemann et Paul Kruger ; même sujet. Voir *Moniteur Scientifique*, 1893, pp. 909 et 951.

(3) Rappelons ici que la constitution de la naphtaline n'est plus exprimée par les théoriciens modernes par le schéma symétrique à liaisons éthyléniques :

```
      H     H
  HC=C\ C /C=CH
  |     ||    |
  HC=C / C \C=CH
      H     H
```

mais par le schéma : dont une partie, la moitié gauche dans notre dessin, constitue un noyau aromatique, l'autre partie un noyau dit alicyclique.



Au reste les schémas suivants montrent les transformations de l'irène par oxydations successives :

De l'irène, hydrocarbure terpénique non saturé, triméthyl tétrahydronaphtaline :

```
            CH³  CH³
              \C/
   CH        /   \
HC//  \CH         CH
|       |         ||
H³C.C   CH        CH
   \\  /   \     /
     C       C
     H       H²
```

que nous pouvons écrire pour simplifier

```
                 (1)
             CH³     CH³
                \C/
    (4)        /    \CH
H³C.C⁶H⁵ <           ||
               \     CH
                \   /
                 CH²
                 (2)
```

on arrive, en passant sans doute par une déhydro-irène hypothétique :

```
              (1)
          CH³     CH³
             \C/
   (4)      /    \CH
H³C.C⁶H³ <        ||
            \     CH
             \   /
              CH²
              (2)
```

au premier produit tangible d'oxydation, la lactone dont nous venons de parler, la déhydro-irénoxylactone :

```
               (1)
           CH³     CH³
              \C/
   (4)       /    \CO
H³C.C⁶H³ <         |
             \     O
              \   /
               CH.CH².OH
               (2)
```

d'où l'on a dérivé successivement les acides :

irigénone-dicarbonique :

```
               (1)
           H³C\  /CH³
   (4)         C —— CO²H
H³C.C⁶H³ <
           \CO — CO²H
               (2)
```

irigénone tricarbonique :

```
                (1)
            H³C\  /CH³
   (4)          C —— CO²H
HO²C.C⁶H³ <
            \CO — CO²H
                (2)
```

ionirigénone-tricarbonique :

```
                (1)
            H³C\  /CH³
   (4)          C — CO²H
HO²C.C⁶H³ <
            \CO²H
             (2)
```

et l'acide diméthyl-homophtalique :

```
          (1)
      H³C\  /CH³
          C — CO²H
C⁶H² <
      \CO²H
       (2)
```

Le mécanisme des transformations, illustré par les schémas qui précèdent, a été mis en pleine lumière par l'étude des métamorphoses que subissent, dans des conditions identiques, des combinaisons de constitution analogue bien connues. De la constitution chimique des produits de décomposition de l'hydrocarbure irène, on a été conduit à la formule de l'irène d'où nous pouvons dès lors remonter à celle de l'irone.

L'irone est une méthylkétone : à la température ordinaire déjà, sous l'action d'une solution alcaline de chlore ou de brome, elle donne naissance à du chloroforme, du bromoforme ou du tétrabromure de carbone en même temps qu'à un acide organique non saturé $C^{11}H^{17}.CO^2H$. A la vérité, on n'a pas réussi jusqu'à ce jour à débarrasser ce composé des dernières traces d'un acide chloré ou bromé, et probablement hydroxydé, qui l'accompagne. Cette même difficulté se rencontre lorsqu'on cherche à transformer la benzylidénacétone $C^6H^5.CH : CH.CO.CH^3$ en acide cinnamique par le chlore ou le brome en milieu alcalin. De l'analogie d'allures entre l'irone et la benzylidénacétone dans les mêmes circonstances, nous pouvons déduire que les deux substances contiennent le même groupement $CH : CH.CO.CH^3$.

La transformation de l'irone $C^{13}H^{20}O$ en hydrocarbure irène $C^{13}H^{18}$ résulte de ce que l'atome d'oxygène cétonique s'unit, pour former de l'eau, avec deux atomes d'hydrogène d'un groupe méthylène ou méthyle. Dans la molécule de l'irène nous ne trouvons qu'un atome de carbone qui ne porte qu'un groupe méthylique. La double liaison qui unit cet atome de carbone avec l'atome de carbone voisin indique donc la place où s'est fermée la chaîne de carbone lors de la réduction de l'irone en irène. On peut objecter à ce raisonnement que, sous l'action de l'acide iodhydrique qui provoque cette transformation, la position de la double-liaison dans la molécule peut changer ; mais à l'encontre de cette objection, nous rappelons la transformation de l'irone, sous l'action du chlore ou du brome en solution alcaline, qui implique, dans l'irone, la présence du groupement : $CH : CH.CO.CH^3$ et aussi la présence démontrée dans l'irène du groupement :

```
CH : CH
       \C.CH³.
    CH/
```

De ces considérations découle pour l'irone la formule :

```
H³C     CH³
   \   /
     C
HC/    \CH.CH : CH.CO.CH³
  |     |
HC\\   /CH.CH³
     \/
```

A l'appui de cette constitution sont venus s'adjoindre les arguments tirés de l'étude et de la synthèse de l'ionone, kétone isomérique ayant même composition brute $C^{13}H^{20}O$.

Les deux kétones, irone et ionone, offrent les plus étroites analogies de propriétés. Toutes deux rappellent à dilution convenable le parfum de la violette. L'étude comparée de leurs produits de décomposition a montré que ces deux molécules, exactement semblables pour le reste, diffèrent seulement par la position de la double liaison.

La synthèse de l'ionone s'opère en deux phases :

Dans la première, on condense l'aldéhyde aliphatique non saturé, le citral $C^{10}H^{16}O$, avec l'acétone C^3H^6O sous l'influence d'un réactif alcalin ; la pseudo-ionone, ainsi produite, se métamorphose, dans la seconde phase, sous l'action d'un acide en son isomère, l'ionone, composé encore non saturé, mais contenant un noyau atomique alicyclique.

On connaît depuis plusieurs années le mécanisme du premier phénomène de la condensation d'un aldéhyde avec l'acétone. J. G. Schmidt et L. Claisen (1) ont montré dans quelles conditions s'opère cette condensation ; ils insistent en particulier sur ce que la réaction entre un aldéhyde et l'acétone en milieu alcalin, se produit déjà en liqueurs très étendues.

Les publications scientifiques et les patentes sur l'ionone ont démontré expressément que les terres alcalines se prêtent bien à cette réaction.

On sait que, dans une foule de cas, les dérivés à réaction alcaline des métaux alcalins, des terres alcalines ou de l'ammoniaque déterminent les mêmes réactions différant seulement par leur intensité suivant la nature du réactif employé. Les hydrates alcalins sont, sans contredit, les plus actifs des agents de condensation entre les aldéhydes et l'acétone ; mais comme ils peuvent déterminer d'autres métamorphoses des aldéhydes peu stables, causer des transformations ultérieures des produits de condensation très altérables des aldéhydes avec l'acétone, en un mot donner lieu à des réactions concomitantes, il est préférable de se servir d'agents alcalins de moindre énergie chimique, par exemple de carbonates, cyanures, borates alcalins, etc. On peut dans ce cas activer la réaction par une élévation de température sans avoir à redouter une influence aussi fâcheuse que si l'on opérait avec un hydrate alcalin.

Le citral, à tous ces égards, se comporte comme les autres aldéhydes.

La seconde opération chimique conduisant à l'ionone, la transformation de la kétone aliphatique non-saturée pseudo-ionone en la kétone ionone qui comporte une chaîne fermée alicyclique, représentait le premier cas observé de cette sorte d'action ; ce cas nouveau n'est pas resté isolé, car peu après F. W. Semmler et moi (2), nous avons montré que les composés de la série du citral, parmi lesquels se range la pseudo-ionone, se métamorphosent en général, sous l'influence des réactifs acides, en composés cycliques de constitution analogue à celle de l'ionone.

Il n'est pas sans intérêt de relever ce fait que l'isomérisation des composés de la série du citral, par exemple la transformation de la pseudo-ionone en ionone, s'opère quelquefois sous l'influence de réactifs acides dilués à l'extrême.

Il me semble y avoir dans ces faits, dans le rôle que jouent les réactifs alcalins et acides très dilués dans la synthèse du parfum de la violette, des indications intéressantes pour la physiologie végétale ; dans l'état, il n'est pas impossible en effet que le parfum naturel de la violette se constitue dans les organes de la plante par un processus analogue à celui du laboratoire.

De même que l'irone engendre l'irène par réduction au moyen d'acide iodhydrique, l'ionone, dans les mêmes circonstances, fournit l'hydrocarbure ionène $C^{13}H^{18}$. L'irène et l'ionène, carbures isomériques, contiennent tous deux une double chaîne fermée. Comme l'irène, l'ionène se comporte à la manière d'un hydrocarbure non saturé et non comme une naphtaline tétrahydrée dans l'un des noyaux. Pas plus que l'irène, l'ionène ne peut donc contenir un noyau benzénique parfait. Les trois liaisons éthyléniques qu'on caractérise aisément dans l'ionène doivent donc aussi se trouver réparties entre les deux anneaux existant dans cette molécule.

D'autre part, les produits d'oxydation de l'ionène, de même que ceux de l'irène, peuvent être caractérisés avec toute certitude comme des dérivés benzéniques. Il suit de là que l'hydrocarbure ionène $C^{13}H^{18}$ doit, comme son isomère l'irène se transformer, sous l'action des oxydants, en un carbure benzénique de la formule $C^{13}H^{16}$, une dihydronaphtaline substituée, déhydroionène hypothétique, ou en l'un de ses dérivés.

La comparaison des produits successifs de décomposition des molécules irène et ionène montre l'identité des deux derniers termes : l'acide diméthylhomophtalique $C^{11}H^{12}O^4$ et l'acide ioniri-

(1) *Berichte* 14, p. 575 — et 2471 — *Ann. de Chem.* 218, p. 122 et 223, p. 137. *Berichte*. 20, p. 657.
(2) *Berichte* 26, p. 2725 et brevet D. R. P. 75062.

gène tricarbonique $C^{12}H^{12}O^{6}$; mais les autres produits intermédiaires sont nettement distincts. Dans l'anneau dihydré de notre déhydroionène hypothétique, il existe donc une liaison éthylénique dans une autre position que dans le déhydro-irène hypothétique et cette conclusion s'étend avec le même degré de certitude et à l'ionène et à l'irène.

Les schémas suivanto illustrent le mécanisme de déconstitution systématique de l'ionène :

H^3C CH^3 / CH C / HC CH CH^2 / $H^3C.C$ CH CH / CH CH
Ionène

(1) H^3C CH^3 / C / (4) $H^3C.C^6H^3$ CH^2 / CH / CH (2)
Déhydro-ionène

(1) H^3C CH^3 / C / (4) $H^3C.C^6H^3$ $CH.CO^2H$ / CO (2)
Acide ionegénogonique

(1) H^3C CH^3 / (4) $H^3C.C^6H^3$ $C.CO.CO^2H$ / CO^2H (2)
Acide ionegénone-dicarbonique

(1) H^3C HC^3 / C / (4) $H^3C.C^6H^3$ CH.OH / O / CO (2)
Ionegénalide

(1) H^3C CH^3 / $H^3C.C^6H^3$ $C.CO^2H$ / CO^2H (2)
Acide ionegène-dicarbonique

(1) H^3C CH^3 / (4) $HO^2C.C^6H^3$ C — CO^2H / CO^2H (2)
Acide ionirigénetricarbonique

CH^3 CH^3 / C^6H^4 C — CO^2H / CO^2H
Acide diméthylhomophtalique

Les liens de tous ces termes de passage apparaissent clairs et limpides de même que leurs relations avec les produits de décomposition de l'irène. La nature chimique des dérivés d'oxydation méthodique de l'ionène montre que les liaisons éthyléniques, dans le noyau alicyclique du déhydroionène hypothétique et par suite dans le noyau correspondant de l'ionène, sont situées aux positions indiquées dans les formules précédentes.

La synthèse de l'ionone par le citral et l'acétone lui assigne la composition d'une méthylkétone. Cette kétone est un composé alicyclique et l'hydrocarbure qu'on en dérive, l'ionène, contient un anneau double. Le passage de l'ionone à l'ionène résulte de l'union de l'atome d'oxygène du kétocarbonyle avec 2 atomes d'hydrogène d'un groupe méthylénique ou méthylique. Or, dans l'ionène nous n'avons qu'un atome de carbone à un seul groupe méthylique. La double liaison, qui s'établit entre l'atome de carbone porteur d'un seul méthyle et un autre atome de carbone, désigne donc la place où doit se produire la scission de l'un des anneaux de l'ionène lorsqu'on veut repasser de cet hydrocarbure à l'ionone par addition des éléments de l'eau.

De cette simple considération, appuyée sur les résultats de la décomposition progressive de l'ionène, découle pour l'ionone la formule de constitution :

H^3C CH^3 / C / H^2C CH.CH : $CH.CO.CH^3$ / HC $CH.CH^3$ / CH

A l'époque où fut publiée la première communication sur l'ionone, on ne possédait, pour établir la constitution du citral, que trois caractères bien établis. On savait : *a*) que l'oxydation du citral fournit, comme premier dérivé défini, une kétone de la formule $C^8H^{14}O$, la méthylhepténone obtenue d'abord par Wallach (1), dans la distillation sèche de l'anhydride cinéolique (2). — *b*) que le nitrile de l'acide géranique correspondant à l'aldéhyde citral se scinde partiellement sous l'action de la potasse alcoolique, en perdant 2 atomes de carbone (sous forme d'acide acétique) et donnant naissance à la même méthylhepténone (3), et, — *c*) que l'aldéhyde citral peut être transformé par une action nette et quantitative en l'hydrocarbure aromatique cymène $C^{10}H^{14}$ (4).

(1) *Ann. der Chem.* 258 p. 333. — (2) Voir Tiemann et Semmler. *Berichte*, 26, p. 2719.
(3) *Ibid.* p. 2721. — (4) Semmler, *Berichte* 24, p. 204.

Des modes de production de la méthylhepténone rappelés en *a*) et *b*) au moyen du citral et du nitrile géranique, il appert que le citral est ainsi constitué :

$$C^8H^{14} : CH.COH$$

Et de la transformation nette du citral en cymène, on déduit que cette formule peut être ainsi développée :

$$\underset{\displaystyle CH^3}{CH^3.\underset{|}{C}H}.CH^2.CH : CH.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.C : CH.CO^2H$$

Nous n'avons pas manqué à l'époque (1893) de spécifier (1) que cette formule était encore susceptible de modifications de détail. Néanmoins nous avions d'autant plus de motifs de la croire exacte qu'elle nous donnait une image des plus simples de la formation de la kétone aliphatique non saturée pseudo-ionone et de la transformation de celle-ci en une kétone alicyclique non saturée, l'ionone. On avait en effet :

$$\underbrace{CH^3.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}H}.CH^2.CH : CH.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.COH}_{\text{Citral}} + \underbrace{CH^3.CO.CH^3}_{\text{Acétone}}$$

donnent :

$$\underbrace{CH^3.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}H}.CH^2.CH : CH.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH : CH.CO.CH^3 + H^2O}_{\text{Pseudo-ionone et eau}}$$

Sous l'action des acides étendus, la pseudoionone s'hydrolyse en partie et donne :

$$CH^3.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}\boxed{H}.CH^2.CH : CH.CH.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}H.\boxed{OH}.CH : CH.CO.CH^3$$

et ce produit d'hydrolyse partielle, perdant de l'eau, donne l'ionone avec la constitution que nous avons déduite plus haut pour cette kétone.

$$\begin{array}{c} H^3C \quad CH^3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH.CH : CH.CO.CH^3 \\ | \qquad\quad | \\ HC \diagdown \quad \diagup CH.CH^3 \\ CH \end{array}$$

De ce résumé de l'état de nos connaissances il y a cinq ans, on déduit immédiatement le sens où devaient se porter les nouvelles investigations pour préciser nos connaissances sur les kétones de la violette et élucider le mécanisme, d'allures un peu spéciales, des réactions chimiques qui conduisent à la synthèse de l'ionone. Il convenait d'abord de mettre hors de doute la constitution des composés de la série du citral et ensuite de contrôler par une oxydation directe de l'ionone la constitution que nous avions déduite de l'étude des produits de décomposition de cette kétone.

Je vais exposer ci-dessous les résultats des études poursuivies dans ces deux directions depuis 1893. Je me plais à témoigner ici de ma reconnaissance à mes dévoués collaborateurs, les Drs Paul Krüger et Richard Schmidt, qui ont exécuté toutes les nouvelles expériences décrites dans cette communication. Les résultats de nos travaux sur les représentants les plus simples de la série du citral, le géraniol, le linalol, le citral et l'acide géranique ont été pour la plupart publiés déjà. D'autres chimistes ont apporté d'ailleurs à cette étude leur part contributive. Je pourrai donc me borner, dans le chapitre suivant, à une revue d'ensemble abrégée des résultats fournis par ces travaux.

Constitution des composés appartenant a la série du citral (géranial)

La formation de la méthylhepténone, soit par oxydation progressive du citral et d'autres composés de la série du citral, soit par ébullition du nitrile géranique avec la potasse alcoolique implique, comme je l'ai déjà fait remarquer plus haut, que l'aldéhyde citral comporte le groupement :

$$C^8H^{14} : CH.COH.$$

La méthylhepténone réagit déjà à la température ordinaire avec les solutions alcalines de brome et donne du bromoforme ou du tétrabromure de carbone. Si l'on se rappelle, d'autre part que l'action des agents déshydratants transforme la méthylhepténone en dihydro-m-xylène,

(1) Tiemann et Semmler. — *Berichte*, 26, p. 2709.

comme l'a montré O. Wallach [1], on est amené à la conclusion que la méthylhepténone est une méthylkétone, et la formule précédente du citral peut se résoudre ainsi :

$$\begin{array}{l} C^6H^{11}C : CH.COH \\ \quad\;\; | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

A. Verley a donné récemment une nouvelle preuve expérimentale de cette constitution en établissant que le citral se scinde, par une ébullition prolongée avec une lessive de soude étendue, en méthylhepténone et acétaldéhyde, suivant l'équation [2] :

$$\begin{array}{l} C^6H^{11}C : CH.COH + H^2O = C^6H^{11}.CO + CH^3.COH \\ \quad\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \; CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

Cette réaction fournit le procédé le plus simple et le plus commode, à ma connaissance, pour préparer la méthylhepténone. Son mécanisme est tout à fait analogue à celui de la transformation en méthylhepténone du nitrile géranique :

$$\begin{array}{l} C^6H^{11}C.CH.CAz + 2H^2O + KOH = C^6H^{11}CO + CH^3.CO^2K + AzH^3 \\ \quad\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \; CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

que Fr. W. Semmler et moi [3] avons observée en 1893.

Nous avons d'ailleurs, Paul Kruger et moi [4], préparé synthétiquement les méthylhepténones des formules :

$$\begin{array}{l} CH^3.CH.CH^2.CH : CH.CO.CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3.CH.CH : CH.CH^2.CO.CH^3 \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\ \quad\; CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

et reconnu qu'elles diffèrent toutes deux de la méthylhepténone naturelle ou de celle identique que l'on obtient par hydrolyse du citral ou qu'on dérive d'autres composés de la série du citral ou de l'anhydride cinéolique [5].

De ces constatations, il résulte :

1° Qu'il ne reste possible pour la méthylhepténone naturelle que la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3.C : CH.CH^2.CH^2.CO.CH^3 \\ \quad\;\; | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

2° Que la formule précédemment établie pour le citral, d'après sa transformation en cymène :

$$\begin{array}{l} CH^3.CH.CH^2.CH : CH.C : CH.COH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

ne peut pas être exacte.

Nous avons montré, Fr. W. Semmler et moi [6], que la méthylhepténone naturelle donne, sous l'action du permanganate dilué, un kéto-glycol de la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3C(OH).CH.(OH).CH^2.CH^2.CO.CH^3 \\ \quad\;\; | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

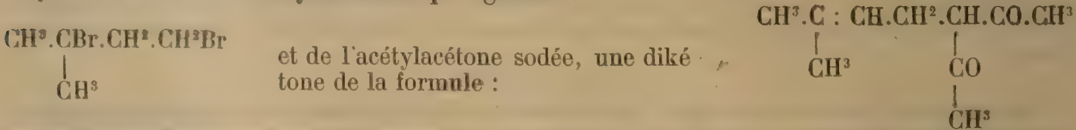
qui se dédouble nettement par oxydation par le mélange chromique en acétone $CH^3.CO.CH^3$ et acide lévulique :

$$CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

Il suit de là que l'atome de carbone porteur de deux groupes méthyle de la méthylhepténone naturelle est lié à l'atome de carbone voisin par une double liaison. Et la méthylhepténone naturelle est, de ce fait, caractérisée définitivement comme le méthyl-2-hepten-2-on-6, c'est-à-dire comme constituée ainsi :

$$\begin{array}{l} CH^3.C : CH.CH^2.CH^2.CO.CH^3 \\ \quad\;\; | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

Il n'est pas très facile de réaliser la synthèse d'une méthylhepténone de cette constitution. Cependant le problème a été résolu par MM. Barbier et Bouveault [7]. Ces auteurs ont obtenu, au moyen d'un bromure d'amylène décrit par Ignatieff :



$$\begin{array}{l} CH^3.CBr.CH^2.CH^2Br \\ \quad\;\; | \\ \quad CH^3 \end{array}$$

et de l'acétylacétone sodée, une dikétone de la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3.C : CH.CH^2.CH.CO.CH^3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad CH^3 \qquad\quad\;\; CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

(1) *Berichte*, 24, p. 1571. — (2) A. Verley. — *Bull. Soc. Chim.*, (1897), p. 175.
(3) *Loc. cit.* — *Berichte*, 1895, p. 2115.
(5) G. Leser a précisé depuis (*Bulletin Soc. Chim.*, 17, p. 108), les conditions de préparation d'une méthylhepténone par l'union de l'aldéhyde isovalérique et de l'acétone. Le produit décrit par Leser n'est pas une méthylhepténone pure. Je reviendrai dans une publication prochaine sur ce produit que nous étudions présentement.
(6) *Berichte*, 28 (1895), p. 2128. — (7) *Compt. rend.*, 122 (1875), p. 1423.

Celle-ci, sous l'action d'une lessive alcaline concentrée perd de l'acide acétique et donne de petites quantités de la méthylhepténone naturelle :

$$CH^3.C : CH.CH^2.CH^2.CO.CH^3 \quad (\text{C lié à } CH^3)$$

dont l'identité a été démontrée par sa transformation en sa semicarbazone caractéristique (1).

De son côté, Verley est arrivé à la méthylhepténone naturelle par une voie très différente de celle suivie par Barbier et Bouveault (2). Il transforme, suivant le procédé de A. Lipp (3), l'éther brométhylacétique :

$$CH^3.CO.CH(CH^2.CH^2Br).CO^2.C^2H^5$$

par ébullition avec de l'acide chlorhydrique dilué, en alcool acétopropylique :

$$CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^2.OH$$

dont il prépare l'iodure au moyen de l'acide iodhydrique fumant. Cet iodure $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^2I$, réagissant avec l'acétone en présence de poudre de zinc, engendre la combinaison :

$$CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^2.C(O.ZnI)(CH^3).CH^3$$

que l'eau transforme en l'alcool tertiaire :

$$CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^2.C(OH)(CH^3).CH^3$$

A la distillation sèche cet alcool perd de l'eau et se métamorphose en l'oxyde non saturé :

$$CH^3.C : CH.CH^2.CH^2.C(CH^3).CH^2 \quad (\text{pont } O \text{ entre le premier C et le C portant } CH^3)$$

Verley a chauffé cet oxyde avec de l'acide iodhydrique et obtenu l'iodure :

$$CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CI(CH^3).CH^3$$

qui, sous l'action des alcalis étendus, perd de l'acide iodhydrique et donne la méthylhepténone naturelle :

$$CH^3.C(CH^3) : CH.CH^2.CH^2.CO.CH^3$$

Je me suis, de mon côté, proposé l'étude des produits de transformation et de la synthèse de la méthylhepténone naturelle. Je pense être arrivé à une simplification de la synthèse de Verley dont je rendrai compte dans un mémoire spécial.

Dans ce qui précède j'ai montré que nous pouvons considérer la constitution de la méthylhepténone naturelle comme définitivement établie, tant par la synthèse des isomères de cette méthylhepténone que par son dédoublement en acétone et acide lévulique. Les récentes synthèses sont venues étayer encore nos conceptions à cet égard. Si j'ai donné un tel développement à cette démonstration, c'est parce que la méthylhepténone est le premier terme de la décomposition progressive de tous les corps de la série du citral qui ne contiennent dans leur molécule que 10 atomes de carbone.

Je vais traiter maintenant des termes simples de la série du citral (géranial) : le citral, l'acide géranique, le géraniol et le linalol pour montrer que ces combinaisons sont caractérisées à l'heure actuelle, comme individus chimiques définis, avec la même précision que la méthylhepténone et qu'on peut les ranger, en ce qui touche leur constitution, parmi les substances organiques les plus complètement étudiées.

Citral (géranial)

(Diméthyl. 2 — 6 — octadiène — 2 — 6 al. 8)

$$CH^3.C(CH^3) : CH.CH^2.CH^2.C(CH^3) : CH.COH$$

Les constantes physiques de ce composé ont été décrites en détail dans les *Berichte* (4).

J'ai déjà montré que le citral doit être représenté par la formule :

$$C^6H^{11}C(CH^3) : CH.COH$$

et insisté sur ce fait que le groupement atomique :

$$C^6H^{11}C(CH^3) :$$

est un reste de la méthylhepténone naturelle.

Le dédoublement réalisé par Verley, du citral en méthylhepténone naturelle et aldéhyde acé-

(1) Voyez aussi F. Tiemann et P. Kruger. — *Berichte*, 28 (1895), p. 2125.
(2) A. Verley. — *Bull. Soc. Chim.*, 17 (1897), p. 122.
(3) *Berichte*, 22 (1889), p. 1196. Voyez aussi H. Colmann et W. H. Perkin, jr. *Journ. Chem. Soc.*, 1889, p. 352.
(4) *Berichte*, 25 (893), p. 2709.

tique, montre à l'évidence que l'aldéhyde citral est un produit de condensation de ces deux constituants : méthylhepténone naturelle et acétaldéhyde et qu'elle ne peut avoir d'autre formule que celle que nous lui avons attribuée ci-dessus.

Il n'est pas difficile d'isoler le citral, par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique des essences naturelles et notamment de l'essence de lemongrass. Pour dégager l'aldéhyde de sa combinaison bisulfitique il faut faire agir les réactifs alcalins à température aussi basse que possible pour éviter la formation d'un dérivé sulfonique du citral d'où ce dernier ne peut plus être régénéré par des moyens simples.

La présence de la méthylhepténone qui accompagne généralement le citral dans les essences complique l'extraction par le bisulfite ; mais on peut se débarrasser au préalable de la méthylhepténone par distillation fractionnée, d'abord par entraînement à la vapeur d'eau, ensuite par la rectification dans le vide.

Le citral se caractérise aisément par son oxime, point d'ébullition 143 à 145° sous 12 millimètres de pression et par la métamorphose de cet oxime en nitrile géranique bouillant à 110° sous 10 millimètres de mercure (1). La transformation du citral en acide citryl-β-naphtocinchonique, indiquée par Doebner (2) offre un moyen d'identification encore plus caractéristique. Ce composé se forme lorsqu'on chauffe pendant quelques instants en solution alcoolique 20 parties de citral avec 20 parties de β-naphtylamine et 12 parties d'acide pyruvique ; on l'obtient sans peine, par cristallisation dans l'alcool, avec le point de fusion 197°.

Le dérivé de la semicarbazide et du citral ne peut pas être considéré comme signalétique de cet aldéhyde. O. Wallach a obtenu, dans cette réaction, des semicarbazones fondant entre 150° et 160° (3). Fr. W. Semmler et moi (4) avons préparé avec le citral une semicarbazone fondant à 130-135°. Barbier et Bouveault (5), en opérant sur les fractions de l'essence de lemongrass qui bouillent, sous 10 millimètres de pression entre 107 et 110° — 110 et 112°, ont isolé jusqu'à trois semicarbazones de la formule $C^{10}H^{16}$: Az.AzH.CO.AzH², fondant respectivement à 135-160° et 171°. Ils croient pouvoir conclure de là à l'existence, dans l'essence de lemongrass, de plusieurs citrals isomères, transformables les uns dans les autres sous l'action des acides.

Cette conclusion n'est pas justifiée. P. Krüger a repris, à mon instigation, l'étude de ce point ; il a fait agir la semicarbazide dans les conditions les plus diverses sur le citral brut, séparé de l'essence de lémongrass, sur du citral traité par des acides, purifié par sa combinaison bisulfitique et par de nouvelles rectifications. Dans tous les cas il a rencontré les mêmes semicarbazones du citral à points de fusion variant entre 130 et 171°. Par des recristallisations dans un solvant donné, le point de fusion semblait se fixer à 135°, 167-168° et 171° ; mais, en général, par un changement de dissolvant, on obtenait une nouvelle scission en produits à points de fusion plus et moins élevés. Parallèlement au changement de point de fusion, on a observé souvent une modification de la forme cristalline. Nous nous expliquons le point de fusion trop bas des semicarbazones préparées avec des échantillons peu purifiés par la fréquente présence de méthylhepténone. Celle-ci semble se former aussi, en petite quantité, par l'action des acides sur le citral, et sa semicarbazone fond à 135°. Les échantillons de citral purifié examinés donnaient tous, à la réaction de Doebner, un produit à point de fusion constant.

Les semicarbazones préparées dans des conditions données sont souvent tout à fait caractéristiques de tels aldéhydes ou kétones. Ce n'est pas le cas, comme on voit, pour le citral. O. Wallach a montré, d'ailleurs (6), que ce fait n'est pas isolé ; qu'un seul et même kétone ou aldéhyde peut donner des semicarbazones isomériques, différentes par leur point de fusion et leur forme cristalline. Je n'ai pas eu le temps jusqu'ici d'étudier pour les semicarbazones du citral les causes d'isoméries sans doute analogues à celles que Wallach (7) a relevées dans les cas qu'il a examinés.

Dans tous les cas on ne peut conclure de l'isomérie des semicarbazones à l'isomérie des aldéhydes ou kétones d'où elles proviennent que si les aldéhydes ou kétones, régénérés des semicarbazones, reproduisent, dans les mêmes conditions, toujours la même ou les mêmes semicarbazones.

Jusqu'à ce jour, le citral est le seul aldéhyde terpénique aliphatique de la formule $C^{10}H^{16}O$, dont l'existence ait été signalée dans les huiles essentielles. On ne rencontre avec le citral, parmi les produits élaborés par les organes végétaux, que le citronnellal, son dihydrodérivé. O. Doebner (8) a relevé cette circonstance et indiqué comment on peut caractériser le citronnellal à côté du citral.

J'ai déjà fait observer que la condensation d'un aldéhyde avec l'acétone s'effectue sous l'action de réactifs alcalins très dilués, avec lesquels on n'a pas à redouter d'autres actions chimiques. On peut mettre à profit cette réaction pour reconnaître le citral dans les huiles essentielles. On condense les aldéhydes contenus dans les essences, sans les isoler au préalable, avec de l'acétone, en

(1) Voyez Tiemann et Semmler. — *Berichte*, 26, pp. 2716 et 2717. — (2) *Ibid.* 27, pp. 354 et 2020.
(3) *Berichte*, 28, p. 1957. — (4) *Berichte*, 28, p. 2133. — (5) *Compt. rend.*, 121, p. 1159. — (6) *Loc. cit.*
(7) *Berichte*, 28, p. 1957. — (8) *Berichte*, 27, p. 2027.

employant le moins possible d'un agent alcalin, par exemple de l'éthylate de sodium en solution alcoolique. Après réaction, on neutralise exactement l'alcali, entraîne par la vapeur d'eau l'excès d'acétone avec les fractions les plus volatiles de l'essence et traite le résidu, pour le transformer en semicarbazone par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium en solution alcoolique.

Les semicarbazones, en général huileuses, séparées par l'eau, et débarrassées par un fort courant de vapeur de tous les composés entraînables, sont traitées, pour régénération de la kétone non saturée formée, dans le cas présent de la pseudo-ionone, par l'acide sulfurique. Avec des produits aussi altérables, il convient, naturellement, d'éviter un excès d'acide sulfurique et des températures trop élevées. Ce procédé est une modification de celui qui a été mis en œuvre pour isoler l'irone. Il exclut toutes conditions qui pourraient altérer les aldéhydes ou les kétones non saturés, résultant de la condensation de ces aldéhydes avec l'acétone $CH^3.CO.\ CH^3$.

Cette méthode, appliquée jusqu'ici à nombre d'essences, ne m'a pas permis d'y découvrir d'autre aldéhyde terpénique aliphatique de la formule $C^{10}H^{16}O$ que le citral. En opérant avec l'essence de lémongrass, on obtient facilement une pseudo-ionone très pure. Le citral, pas plus que la pseudo-ionone, ne contient d'atome de carbone asymétrique ; tous deux sont, par suite, optiquement inactifs. Notre réaction fournit un moyen commode de s'assurer que l'activité optique de l'essence de lémongrass est due aux terpènes etc. qui accompagnent le citral dans cette essence. A cet effet, il suffit de comparer l'activité optique de l'essence de lémongrass avec l'activité optique des terpènes etc. recueillis après transformation du citral en sa semicarbazone, en tenant compte des proportions d'essence employée et de produits entraînables recueillis.

Acide géranique

(Acide diméthyl. 2 — 6 — octadiène — 2 — 6 — oïque 8)

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}:CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}:CH.CO^2H \end{array}$$

Pour les propriétés physiques de cette combinaison, voir les *Berichte*, 26, p. 2717.

L'acide géranique a été obtenu d'abord par Fr. W. Semmler par ébullition du citral avec de l'eau et de l'oxyde d'argent [1]. On le prépare plus commodément en déshydratant par la méthode de Lach, l'oxime du citral et saponifiant le nitrile géranique formé [2]. Le rendement, sans être mauvais, n'est jamais quantitatif, une partie du nitrile géranique se métamorphosant toujours, sous l'influence de l'alcali caustique, en méthylhepténone naturelle et acétonitrile ou acide acétique.

La constitution de l'acide géranique ressort, de la façon la plus évidente :

1° Des deux méthodes de transformation que nous venons de rappeler du citral en acide géranique ;

2° De la synthèse qu'en ont opérée Barbier et Bouveault, en partant de la méthylhepténone naturelle [3], dont la constitution, comme nous l'avons vu, a été fixée définitivement par voie analytique et synthétique.

Une synthèse pleinement indicative de l'acide géranique offre un tel intérêt pour la théorie des combinaisons terpéniques aliphatiques, que je pense utile de décrire la préparation artificielle de l'acide géranique, suivant Barbier et Bouveault, d'après les expériences faites dans mon laboratoire par H. Tigges.

Barbier et Bouveault ont mis en réaction la méthylhepténone avec l'iodacétate d'éthyle et du zinc dans le sens de l'équation :

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2C:CH.CH^2.CH^2.CO.CH^3 + ICH^2.CO^2.C^2H^5 + Zn \\ = (CH^3)^2C:CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(O.ZnI).CH^2.CO^2.C^2H^5 \end{array}$$

L'éther iodacétique s'obtient, d'après Kekulé, en faisant digérer pendant quelque temps à 50° C. :

Ether chloracétique (chloracétate d'éthyle)	49	parties
Iodure de potassium	66,4	»
Alcool à 90 °/₀	150	»

On filtre pour séparer KCl, distille l'alcool à la pression ordinaire et l'éther iodacétique sous pression réduite. On en obtient environ 74 parties distillant sous 16 millimètres de mercure à 75-78°, sous la pression ordinaire à 178-180° C.

Cet éther est très altérable, et avec cela d'un maniement désagréable en raison de son action irritante, particulièrement vive sur la muqueuse des yeux.

On ne peut employer, pour la synthèse de l'acide géranique, l'éther chloracétique qui n'agit

(1) *Berichte*, 24, p. 203.— (2) Tiemann et Semmler.— *Berichte*, 26, p. 2716.—(3) *Compt. rend.*, 122 (1896), p.393.

que lentement avec le zinc et la méthylhepténone, même lorsqu'on exalte l'activité du zinc par le cuivrage (couple zinc-cuivre).

Par contre, l'éther bromacétique (1) se prête fort bien à la synthèse de l'acide géranique.

Dans un matras spacieux surmonté d'un tube à reflux, on chauffe doucement au bain-marie :

Ether bromacétique	55,7 parties
Méthylhepténone	42 »
Zinc grenaillé ou limaillé	1 »

Lorsque la réaction se déclare, le zinc se dissout en troublant la liqueur. On enlève du bain-marie et ajoute du zinc par le tube réfrigérant, par petites portions, attendant à chaque fois que la précédente dose soit dissoute. La réaction, d'abord vive, se modère peu à peu, si bien qu'on peut, vers la fin, ajouter d'assez grandes portions de zinc à la fois. Lorsqu'on a ajouté tout le métal exigé par la théorie (environ 22 parties), on chauffe encore pendant trois heures au bain-marie. Le produit de la réaction se présente après refroidissement en masse brun clair, trouble, un peu épaisse et contenant des grains de zinc non dissous. Il n'est pas avantageux d'essayer de dissoudre plus complètement le métal en chauffant plus haut, car il se produit alors des réactions accessoires qui diminuent le rendement en acide oxydihydrogéranique.

Le produit de la réaction est versé encore chaud dans de l'acide sulfurique au 1/10, et l'on agite la mixture pendant une douzaine d'heures au moyen d'un appareil approprié. On extrait à l'éther, lave la couche éthérée avec de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de zinc et sèche l'éther sur du sulfate de magnésium déshydraté. Après distillation du solvant on rectifie le résidu dans le vide et obtient, comme produit principal :

L'éther oxydihydrogéranique éthylique.

(Diméthyl. 2 — 6 — octène — 2 — ol. 6 — oïque — 8 — éthyléther)

$$CH^3.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH).CH^2.CO^2.C^2H^5$$

On le débarrasse des traces de composés halogénés qu'il contient, en général, par agitation avec de la soude étendue. L'éther pur est un composé incolore, bouillant à 150° sous 25 millimètres de pression (2).

La combustion donne des résultats concordant avec la formule $C^{12}H^{22}O^3$:

Indice de réfraction n_D	= 1,45759
Poids spécifique à 17°,5	= 0.9621
Réfraction moléculaire calculée pour $C^{12}H^{22}O^3\overline{|}$	= 60,33
» » trouvée	= 60,65

Acide oxydihydrogéranique

(Acide diméthyl — 2 — 6 — octène — 2 — ol — 6 oïque — 8)

$$CH^3.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH).CH^2.CO^2H$$

S'obtient facilement par saponification avec la potasse alcoolique étendue d'eau, à 15 % environ d'alcali. Il faut chauffer pendant cinq à six heures pour compléter la réaction.

L'acide oxydihydrogéranique est une huile épaisse, jaune clair, peu soluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther, bouillant à 168° sous 8 millimètres de mercure.

Poids spécifique à 16°C	= 1,020
Indice de réfraction n_D	= 1,46998
Réfraction moléculaire calculée pour $C^{10}H^{18}O^3\overline{|}$	= 50,96
» » trouvée	= 50,87

Agité avec de l'acide sulfurique à 75 % l'acide oxydihydrogéranique se métamorphose facilement en acide isogéranique cyclique, $C^{10}H^{16}O^2$ fondant à 106° (3).

Acide géranique

(Acide diméthyl — 2 — 6 — octadiène — 2 — 6 — oïque — 8)

$$CH^3.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CO^2H$$

(1) Cet éther se trouve dans le commerce comme l'éther chloracétique. — (2) Barbier et Bouveault indiquent 125 à 135° sous 7 millimètres. — (3) F. Tiemann et Fr. W. Semmler. — *Berichte*, 26, p. 2725.

La transformation de l'acide oxydihydrogéranique $C^{10}H^{18}O^3$ en acide géranique aliphatique $C^{10}H^{16}O^2$ s'effectue lorsqu'on chauffe le premier acide avec un poids égal d'anhydride acétique additionné de 1/3 de son poids d'acétate de sodium sec. Au bout de cinq à six heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, on étend d'eau, sépare le produit huileux de la réaction qu'on débarrasse, en l'agitant avec une solution étendue de soude carbonatée, de la plus grande partie de l'acide acétique. On distille ensuite, par entraînement à la vapeur d'eau et met à l'écart les premières fractions qui contiennent des hydrocarbures. L'acide géranique brut est dissous dans une lessive alcaline qu'on agite avec de l'éther pour enlever les composés neutres entraînés. Finalement on déplace l'acide purifié par l'acide sulfurique.

L'acide géranique de synthèse bout à 157°,5 — 159°,5 sous 18 millimètres de pression, tandis que le point d'ébullition indiqué pour l'acide géranique aliphatique pur est 153° sous 13 millimètres (1). Voici les autres constantes :

Poids spécifique de l'acide synthétique 19°	= 0,964
Indice de réfraction n_D	= 1,48362
Réfraction moléculaire calculée pour $C^{10}H^{16}O^2/\overline{\overline{2}}$	= 49,35
» » trouvée	= 49.82

$C^{10}H^{16}O^2$ calculé C = 71,43 H = 9,61
» trouvé » 71,62 » = 9,46

Ces valeurs expérimentales établissent, sans doute possible, l'identité de cet acide géranique aliphatique.

Un mélange en proportions équivalentes de géraniate et de formiate de calcium, dilué avec du sable et distillé à sec sous pression réduite, fournit abondamment du citral. On aboutit ainsi, par synthèse directe, non seulement à l'acide géranique, mais encore à son aldéhyde le citral.

Le mélange de formiate et de géraniate de calcium pour la distillation sèche se prépare facilement en pesant des proportions équivalentes de formiate et d'hydrate de calcium, ajoutant la proportion correspondante d'acide géranique en solution dans l'alcool, et évaporant le tout à siccité, finalement avec du sable, en remuant fréquemment.

L'acide géranique est aisément et nettement caractérisé comme tel par sa transformation en acide isogéranique cyclique qui s'effectue au contact de l'acide sulfurique à 60-70 °/₀ à la température ordinaire ou à chaud lorsqu'on emploie un acide plus dilué.

L'acide géranique dérivé du citral et l'acide synthétique de Barbier et Bouveault donnent tous deux, dans ces circonstances, le même acide isogéranique cyclique. Le point de fusion de cet acide a été récemment trouvé un peu plus élevé que ne l'avaient donné nos anciennes observations (2), soit à 106° C., au lieu de 103°,5.

Géraniol

(Diméthyl. — 2 — 6 — octadiène — 2 — 6 — ol. — 8)

```
CH³.C : CH.CH².CH².C : CH.CH².OH
    |               |
   CH³             CH³
```

Les constantes physiques de cet alcool primaire extrait, en premier lieu, par Jacobsen (3), de l'essence de géranium de l'Inde, ont été publiées dans les *Berichte*, 26, p. 2711.

Le géraniol, oxydé par le mélange chromique, donne, avec un bon rendement, l'aldéhyde citral. La formule du géraniol développée en tête de ce chapitre, résulte de cette transformation, et encore plus sûrement du fait que l'aldéhyde citral fournit par une réaction nette du géraniol lorsqu'on lui applique la méthode de réduction que R. Schmidt et moi (4) avons employée pour préparer le citronnellol au moyen du citronnellal, c'est-à-dire par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution alcoolique légèrement acétique de l'aldéhyde.

Les agents alcalins agissent facilement sur le citral en le scindant en méthylhepténone et acétaldéhyde, en le polymérisant et résinifiant en partie, tandis que ces mêmes agents sont presque sans action sur le géraniol. De là un procédé commode pour détruire le citral non transformé après réduction par ébullition avec une lessive caustique. Dans ce cas, il faut observer que si l'on distille directement le géraniol brut obtenu, la présence des résines et des produits polymérisés élève notablement le point d'ébullition, et qu'une certaine proportion de ces produits passant à la distillation avec le géraniol en augmente, en général, le poids spécifique.

Une série de fractionnements méthodiques peut seule conduire alors à un produit pur à point d'ébullition correct et à poids spécifique normal.

Dans la purification du géraniol, formé par réduction du citral, on évite cet inconvénient en distillant d'abord le produit brut sur une lessive de soude caustique, par entraînement à la vapeur d'eau et rejetant les dernières portions. J'ai pensé utile de rappeler ici ces faits connus parce que les observateurs n'en tiennent pas toujours assez compte lorsqu'ils manipulent des combinaisons organiques non saturées disposées à la polymérisation.

(1) *Berichte*, 26, p. 2718. — (2) *Berichte*, 26, p. 2725. — (3) *Ann. d. Chem.*, 157, p. 232. — (4) *Berichte*, 29, p. 906.

O. Jacobsen (1) a décrit la combinaison que forme le géraniol avec le chlorure de calcium anhydre. Cette combinaison double, cristallisée, insoluble dans l'éther, peut être débarrassée par des lavages avec ce solvant de toutes les impuretés qui l'accompagnent. On ne peut cependant, par l'intermédiaire de cette combinaison, extraire tout le géraniol d'une essence ou d'un mélange ; lorsque ceux-ci ne contiennent que peu de géraniol il ne se forme pas de cristaux. Par contre, on peut l'employer pour purifier le géraniol parce qu'elle se dédouble nettement par l'eau.

On peut aussi purifier le géraniol par la méthode que H. Krüger et moi avons indiquée (2) pour isoler les alcools de leurs mélanges avec des hydrocarbures, etc., méthode basée sur la transformation de l'alcoolate de sodium correspondant en étherphtalate de sodium et employée dans le même but par A. Haller (3). Elle ne fournit pas, il est vrai, des rendements quantitatifs ; mais, convenablement appliquée, elle conduit à des produits d'une parfaite pureté.

H. Erdmann a observé que le géranylphtalate d'argent est cristallisable, et il a purifié le géraniol par l'intermédiaire de ce sel (4). Ce détour compliqué est inutile pour obtenir le géraniol pur ; le géranylphtalate de sodium de P. Kruger et moi, bien préparé, donne à la saponification un géraniol tout aussi pur.

H. Erdmann et P. Huth (5) ont proposé, pour identifier rapidement le géraniol, le chlorure de diphénylurée : $(C^6H^5)^2Az.CO.Cl$. En réagissant l'un avec l'autre, ces deux corps fournissent l'éther diphénylcarbaminegéranique : $(C^6H^5)^2Az.\ COOC^{10}H^{17}$, dont le point de fusion est à 83-84°, ou, d'après une récente correction des auteurs, à 82°,2. Au lieu du procédé compliqué employé par Erdmann et P. Huth pour obtenir l'éther diphénylcarbaminegéranique, je fais agir le chlorure de diphénylurée sur le géraniol sodé en suspension dans l'éther.

Le dérivé double cristallisé du géraniol avec le chlorure de calcium et le dérivé carbaminegéranique également cristallisé, sont très intéressants comme moyens de caractériser le géraniol, parce que les compagnons habituels de cet alcool dans les essences : le linalol droit et gauche, le citronnellol droit et gauche ne donnent pas, dans les mêmes conditions, de dérivés cristallisés (6).

O. Jacobsen, qui découvrit le géraniol, observa déjà que cet alcool, traité par l'acide chlorhydrique, donne un chlorure instable de la formule $C^{10}H^{17}Cl$ (7).

On sait que lorsqu'un alcool primaire se prête, par sa structure, à la production de dérivés alcoylés secondaires ou tertiaires, il est fréquent que de tels dérivés prennent naissance dans un certain nombre de transformations.

Etant donnée la structure, aujourd'hui connue, du géraniol, on pouvait donc prévoir que le chlorure de géranyle, formé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le géraniol, ne représentait pas un individu chimique défini, mais était formé de plusieurs chlorures isomères parmi lesquels, probablement, un chlorure alcoolique tertiaire.

Pour élucider ce point, on a traité une grande quantité de géraniol par un excès d'acide chlor-

---

(1) *Berichte*, 29, p. 906. — (2) *Berichte*, 29, p. 901. — (3) *Compt. rend.*, 122, p. 865.

(4) *Monit. scient.* mai 1898, p. 341. — (5) *Monit. scient.* ibid.

(6) A l'occasion de ce travail, H. Erdmann et P. Huth renouvellent leur proposition de remplacer le nom géraniol par celui de rhodinol. Cet avis a reçu la chaude approbation de Th. Poleck. On se rappelle que le nom de rhodinol a été appliqué par M. Eckart, un élève de Th. Poleck, à un alcool considéré comme constituant spécifique de l'essence de roses. Des recherches postérieures, il résulte que le soi-disant alcool spécifique de l'essence de roses est constitué par un mélange d'environ 75 % de géraniol et 25 % de citronnellol gauche. Voyez à ce sujet :

F. Tiemann et Fr. W. Semmler. — « Préparation du citral au moyen du composé dénommé rhodinol. *Berichte*, 26, p. 2714.

J. Bertram et E. Gildemeister. — « Préparation de la combinaison cristallisée du chlorure de calcium avec le géraniol de l'essence de roses ». *Journ. f. prakt. chemie*, 49 (1894), p. 185.

Barbier et Bouveault. — « Séparation d'un alcool de la composition $C^{10}H^{20}O$ contenu dans l'essence de roses ». *Compt. rend.*, 122 (1896), p. 530.

F. Tiemann et R. Schmidt. — « Etude des deux alcools terpéniques de l'essence de roses, le géraniol et le citronnellol gauche, et moyen de les déterminer quantitativement ». *Berichte*, 29 (1896), p. 922.

Tous ces travaux condamnent la prétention de changer le nom de l'alcool de Jacobsen.

Avec le géraniol on rencontre, dans beaucoup d'huiles essentielles, du citronnellol, et, en général, un mélange de citronnellols droit et gauche. Il est caractéristique que dans l'essence de roses le seul compagnon du géraniol soit le citronnellol gauche. C'est ce motif qui m'avait déterminé à proposer un nom particulier pour le citronnellol gauche et à l'appeler rhodinol. Mais je n'attache à cela nulle importance et me déclare entièrement d'accord pour rayer ce nom devenu superflu de la littérature chimique où il ne peut que provoquer de nouvelles confusions.

Un changement du nom de géraniol en celui de rhodinol serait d'autant moins justifié que le premier de ces noms a été appliqué à cet alcool, suffisamment caractérisé comme individu chimique il y a plus de 27 ans, par l'auteur de sa découverte. De plus, chez ceux de nos confrères, moins familiers avec la chimie des terpènes, la dénomination rhodinol peut éveiller l'idée que cet alcool représente le plus important facteur de l'odeur de la rose, voire même le principe odorant de cette essence. Or, comme nous l'avons déjà publié, M. Schmidt et moi (*Berichte*, 29, p. 924), cette conception est tout à fait erronée. Le parfum de la rose n'est pas dû à un principe odorant unique ; il est une résultante à laquelle contribuent non seulement le géraniol, le citronnellol, gauche des éthers de ces deux alcools, le géranial (citral) et le citronnellal gauche, mais encore, vraisemblablement, de petites proportions d'autres corps odorants qui, jusqu'ici, ont échappé à l'investigation.

L'odeur de la rose appartient, ce n'est pas douteux, à la classe des parfums composés.

(7) *Ann. d. Chem.*, 157, p 236.

hydrique. Du mélange de chlorures obtenus on a régénéré les alcools correspondants par digestion avec de la potasse alcoolique.

Mon collaborateur, Fr. W. Semmler, depuis de longues années familier avec les alcools terpéniques de la formule $C^{10}H^{18}O$, a isolé de ce mélange d'alcools, environ 50 % de linalol inactif, à côté de géraniol, caractérisé par sa combinaison avec le chlorure de calcium, et d'autres dérivés du géraniol. Je me propose de revenir plus tard sur les produits de saponification du chlorure de géranyle. Pour le moment, je me borne à signaler ce fait que nous pouvons, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool primaire géraniol et saponification par la potasse alcoolique, transformer environ la moitié de cet alcool en linalol, alcool tertiaire.

Un autre mode de transformation partielle du géraniol en linalol inactif a été indiqué dans le Bulletin commercial de la maison Schimmel et Cie, d'avril 1898. Il consiste à chauffer le géraniol en autoclave avec de l'eau à 200° C.

Linalol

(Diméthyl. 2 — 6 — octadiène — 2 — 7 — ol. — 6)

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{|}{C} : CH.CH^2.CH^2.\underset{|}{C}(OH).CH : CH^2 \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

Le linalol se distingue des trois composés de la série du citral, que nous venons de décrire : citral, acide géranique et géraniol, par son activité optique. Cette propriété y documente la présence d'un atome de carbone asymétrique.

Sous l'influence des oxydants, le linalol se transforme avec la plus grande facilité en méthyl hepténone naturelle, preuve qu'il y existe un reste :

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{|}{C} : CH.CH^2.CH^2.\underset{|}{C} : \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

A pression égale, le linalol bout sensiblement au-dessous de l'alcool primaire isomérique géraniol : par exemple, à la pression atmosphérique, son point d'ébullition est à 190-195° au lieu de 230° environ pour le géraniol.

Si l'on considère, d'autre part, que le reste C^2H^4O doit être, dans la molécule du linalol, uni au reste de méthylhepténone de telle façon qu'il en résulte un alcool isomère du géraniol, bouillant à température plus basse que celui-ci et actif optiquement, on est conduit, comme unique solution, à la formule sus-indiquée :

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{|}{C} : CH.CH^2.CH^2.\underset{|}{C}(OH).CH : CH^2 \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

Les propriétés de l'homolinalol que nous avons préparé, R. Schmidt et moi, au moyen de la méthylhepténone naturelle, de l'iodure d'allyle et du zinc, s'accordent avec les prévisions qu'entraîne cette formule.

Les formules examinées par Barbier et Bouveault (1) ne remplissent pas les mêmes conditions, car la première :

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{|}{C} : CH.CH^2.CH^2.\underset{|}{CH}.C(OH) : CH^2 \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

représente la forme desmotrope (énolique), dont l'expérience a démontré l'instabilité, d'une kétone ne contenant qu'une double liaison :

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{|}{C} : CH.CH^2.CH^2.\underset{|}{CH}.CO.CH^3 \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

tandis que la seconde :

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{|}{C} : CH.CH^2.CH^2.\underset{|}{CH}.CH : CH.OH \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

apparaît, dans le même ordre d'idées, comme la forme desmotrope instable de l'aldéhyde connu citronnellal :

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{|}{C} : CH.CH^2.CH^2.\underset{|}{CH}.CH^2.COH \\ \quad CH^3 \qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

Si l'une ou l'autre de ces formules représentait effectivement le linalol, celui-ci devrait, au moins dans certains cas, réagir comme une méthylkétone ou comme le citronnellal, ce qui, jusqu'ici, n'a jamais été observé.

---

(1) *Compt.-rend.*, 122, p. 842.

Dans les essences naturelles, on rencontre, en général, les isomères droit et gauche en proportions variables. Les linalols de différentes origines offrent, par suite, de grandes différences d'activité optique. Des deux configurations du linalol, c'est la gauche qui est le moins stable. Sous l'action des réactifs, simplement au contact des acides, elle se résout en hydrocarbures, dipentènes, terpinènes, etc., ou se métamorphose plus ou moins complètement en stéréoisomère droit. Les préparations de linalol gauche, longtemps restées en contact avec des agents chimiques, notamment des acides, ne présentent, le plus souvent, pour la raison indiquée, qu'une faible déviation lévogyre, quelquefois même légèrement dextrogyre. Il faut observer encore que le linalol, traité par des agents chimiques énergiques, est souvent mélangé d'hydrocarbures dextrogyres et, comme je le tiens d'une récente communication privée de K. Stephan, d'une certaine proportion de terpinéol qui dévie fortement à droite (10° dans le tube de 1 centimètre). La formation de divers dérivés actifs aux dépens du linalol est un phénomène très intéressant et qui demande à être étudié de plus près.

Des mélanges de linalol droit et gauche ont été décrits sous les noms d'aurantiol, lavandol, nérolol, etc.

La modification droite du linalol la plus pure est le coriandrol de Barbier [1], extrait de l'essence de coriandre ; et l'isomère gauche le plus pur a été décrit par le même auteur, sous le nom de *licaréol* (de l'essence de licari). Voici les propriétés physiques de ce linalol gauche de l'essence de licari :

Point d'ébullion sous 14 millimètres de mercure	86-87°
Poids spécifique à 20°	0,8622
Indice de réfraction n_D	1,46103
Réfraction moléculaire calculée pour $C^{10}H^{18}O/\overline{\overline{2}}$	48,86
» » trouvée	49,13
Déviation à gauche directement observée dans le tube de 100 millimètres.	16°,55
D'où $[\alpha]_D$	19°,37

Une déviation à gauche légèrement plus élevée $[\alpha]_D$ 20°,7′ a été observée par E. Gildemeister [2] pour du linalol extrait d'une essence de limettes.

Je donne, pour comparaison, les valeurs correspondantes, déterminées par R. Schmidt, pour le coriandrol ou linalol droit.

Point d'ébullition sous 12 millimètres de mercure	85-86°
Poids spécifique à 17°,5	0,8726
Indice de réfraction n_D	1,46455
Réfraction moléculaire calculée pour $C^{10}H^{18}O/\overline{\overline{2}}$	48,86
» » trouvée	48,78
Déviation à droite directement observée au tube de 100 millimètres.	11°,36′
$[\alpha]_D$	13°,19′

On peut conclure de ces chiffres que le coriandrol examiné contenait encore une certaine proportion de linalol gauche.

Chauffé avec de l'anhydride acétique à 100-120°, le linalol se transforme lentement et incomplètement en acétate de linalyle, sans modification sensible de l'activité optique. L'addition d'acétate de sodium ne favorise pas l'éthérification. Si l'on cherche à l'activer en élevant la température à 140-150°, le linalol *g* se transforme plus ou moins en linalol *d* et les deux modifications se transforment partiellement en géraniol. Ce dernier s'éthérifie facilement avec l'anhydride acétique.

Comme produits de la réaction, on obtient, par conséquent, un mélange dextrogyre ou très légèrement lévogyre de linalols *d* et *g*, en petite partie éthérifiés, et d'acétate de géranyle. Il est difficile, du mélange d'alcools terpéniques, obtenus de là par saponification, d'isoler le géraniol par simple fractionnement ; mais il est facile de le caractériser dans les fractions à point d'ébullition élevé par sa combinaison avec le chlorure de calcium ou par son dérivé avec la diphénylcarbamine fondant à 83° [3]. Récemment, la maison Schimmel et Cie [4] a constaté la présence de terpinéol ou de son éther acétique parmi les produits de la réaction de l'anhydride acétique sur le linalol.

Pour expliquer la déviation à droite des produits de l'action de l'anhydride acétique sur le linalol gauche, Barbier avait conclu à la formation d'un alcool dextrogyre nouveau, le licarhodol. Cette hypothèse est intenable à la discussion des faits que nous venons de rappeler.

Nous avons montré, R. Schmidt et moi [5], que les modifications *d* et *g* du linalol s'hydrolysent facilement par l'acide sulfurique étendu, pour donner, comme produit ultime, de l'hydrate de terpine.

Quant à la transformation, observée dans diverses circonstances du linalol en géraniol, elle

(1) *Bull. Soc. chim.*, [3], 9, p. 914. — (2) *Arch. f. Pharm.*, 233, pp. 179 et 187.
(3) Voyez G. Bouchardat, *Compt.-rend.*, 116, p. 1253 et Bertram et Gildemeister, *Journ. f. prakt. Chem.*, 49 (1894), 192). — (4) Son *Bulletin* d'avril 1898, p. 34. — (5) *Berichte*, 28, p. 2137.

s'explique par la fixation d'eau ou des éléments d'un acide organique en un point de la molécule du linalol et élimination concomitante d'eau (ou d'un acide organique) à un autre point de la molécule. Ce mécanisme est illustré par les formules suivantes :

$$CH^3.\underset{CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH^2.CH^2.\underset{CH^3}{\underset{|}{C}}(OH).CH : CH^2 + H^2O = CH^3.\underset{CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH^2.CH^2.\underset{CH^3}{\underset{|}{C}}(OH).CH^2.CH^2.OH - H^2O$$

$$= CH^3.\underset{CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH^2.CH^2.\underset{CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH^2.OH$$

Il est à remarquer que dans tous les cas où il se forme du géraniol, la déviation optique du linalol non transformé se modifie. On peut voir là une preuve de plus que les réactifs acides qui métamorphosent l'alcool tertiaire linalol en l'alcool primaire géraniol, ou attaquent de préférence le linalol *g* ou transforment celui-ci partiellement en linalol droit.

Ainsi, lorsqu'on cherche à préparer l'acétate de linalyle d'après le procédé de Bertram [1] en abandonnant pendant quelques heures à la température ordinaire, 17 à 25° C., un mélange de :

Linalol	100	parties
Acide acétique cristallisable	250	»
Acide sulfurique concentré	8	»

qu'on étende d'eau, lave soigneusement le produit de la réaction à l'eau bicarbonatée et distille le produit, on obtient un mélange dextrogyre d'acétates de géranyle et de linalyle. Après saponification on peut, par fractionnement des alcools et par l'intermédiaire du chlorure de calcium, en isoler du géraniol pur.

Si l'on recommence cette expérience à une température plus élevée, ou qu'on laisse les réactifs pendant longtemps en présence, le linalol subit aussi des transformations aboutissant finalement à l'hydrate de terpine, c'est-à-dire que les dérivés de ce composé, terpinéol, dipentène, terpinène, etc., se trouvent en proportion de plus en plus considérable, mélangés aux premiers produits de la réaction, les acétates de géranyle et de linalyle.

L'alcool primaire géraniol s'oxyde par le mélange chromique en son aldéhyde le citral ; la réaction, sans être quantitative, donne des rendements satisfaisants.

Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde citral ne se forme qu'en infime proportion avec l'alcool tertiaire linalol.

Nous avons montré plus haut comment, sous l'action des acides, une partie du linalol mis en expérience se transforme en géraniol.

Il n'y a donc aucune difficulté à s'expliquer la présence du citral parmi les produits d'oxydation de l'alcool tertiaire linalol.

Un exemple de ce genre de réactions a été signalé dès 1877, par A. Butlerow [2] qui reconnut que l'alcool butylique tertiaire :

$$(CH^3)^3.C.OH$$

fournit, à l'oxydation par le mélange d'acides chromique et sulfurique, des proportions non négligeables d'acide isobutyrique, c'est-à-dire de l'acide correspondant à l'alcool isobutylique primaire :

$$(CH^3)^2.CH.CH^2.OH.$$

Les deux alcools terpéniques aliphatiques, géraniol $C^{10}H^{18}O$ et citronnellol $C^{10}H^{20}O$, chauffés à 150° environ avec une quantité équivalente d'anhydride phtalique, donnent des éthers phtaliques acides. L'acide citronnellylphtalique $C^{10}H^{19}.O^2C.C^6H^4.CO^2H$, est plus stable à la chaleur que l'acide géranylphtalique $C^{10}H^{17}.O^2C.C^6H^4.CO^2H$. Quand on chauffe le mélange au-dessus de 200°, ce dernier se détruit avec formation d'hydrocarbures, tandis que le premier résiste. On peut baser sur ce fait une méthode de séparation approximative du géraniol et du citronnellol. Toutefois, cette séparation s'effectue plus facile et plus aisée au moyen du procédé au trichlorure de phosphore [3].

L'alcool tertiaire linalol se comporte, avec l'anhydride phtalique, tout autrement que les alcools primaires citronnellol et géraniol.

Le linalol dissout cet anhydride, sans qu'il se forme bientôt, par exemple après un quart d'heure de chauffage à 150°, de quantités appréciables d'un éther acide correspondant. Si l'on chauffe plus longtemps, le linalol éprouve des transformations analogues à celles qu'il subit avec l'anhydride acétique.

La déviation gauche du linalol mis en expérience s'amoindrit peu à peu, tombe à 0 et même devient finalement droite. En même temps, une partie du linalol se métamorphose en géraniol qui, lorsqu'il atteint une certaine proportion du mélange alcoolique, se combine à l'anhydride

(1) *D. R. P.*, n° 80711. *Berichte* 28 (1895), p. 582 des *Referat*.
(2) *Ann. d. Chem.*, 189, p. 73. — (3) *Berichte*, 29, pp. 921 et 922.

phtalique en acide géranylphtalique. On peut extraire cet éther-acide au moyen d'une lessive caustique et en isoler le géraniol par saponification.

L'anhydride camphorique se comporte comme le phtalique à l'égard du linalol ou de mélanges de linalol et de géraniol.

Cette circonstance mérite attention : lorsqu'on obtient en chauffant au-dessous de 140° un mélange d'alcools terpéniques et d'anhydride phtalique ou camphorique, une proportion notable d'éthers acides du géranyle, on peut conclure avec quelque certitude que le mélange expérimenté contient du géraniol, *en nature*. La conclusion n'est plus licite lorsque ces éthers sont issus d'une longue cuisson, à haute température, car ils peuvent alors être engendrés par métamorphose du linalol. ·

La configuration gauche du linalol s'invertit facilement. Des préparations de linalol déviant à gauche, abandonnées pendant une dizaine d'heures avec de l'acide sulfurique alcoolique à 5 °/₀ avaient, en grande partie, perdu leur pouvoir rotatoire.

Les agents alcalins agissent de même à haute température, notamment les solutions caustiques alcooliques ; le linalol gauche perd peu à peu son activité et finit même par dévier à droite.

Par contre, on peut, en chauffant les linalols sous pression réduite avec du sodium, les transformer en linalolates de sodium d'où l'on régénère par l'eau ou les acides dilués, du linalol sans modification de son activité optique primitive. Cependant, dans cette expérience, une partie du linalol $C^{10}H^{18}O$ est réduit en hydrocarbure linalolène $C^{10}H^{18}$; le rendement en linalolate sodique n'est donc jamais quantitatif.

Dans les huiles essentielles, on rencontre, le plus souvent, à côté du linalol libre des éthers gras de cet alcool. Pour saponifier ces derniers, il faut opérer avec la potasse alcoolique, autant que possible à la température ambiante pour éviter l'inversion optique des linalols.

Les dérivés sodiques des alcools terpéniques citronnellol et géraniol s'obtiennent le plus facilement en faisant agir le sodium, formé à la presse en fils minces, sur la solution des alcools dans l'éther anhydre.

Avec le linalol, l'opération est plus simple ; on ajoute le sodium en fragments au linalol contenu dans une petite cornue ; on fait le vide et chauffe aussi longtemps que le sodium se dissout encore aisément. Quand l'action est à terme, on laisse refroidir et, quand le sodium en excès est solidifié, on le sépare en filtrant la liqueur encore chaude à travers un tamis métallique de la solution de linalolate sodique dans l'excès de linalol et dans le linalolène formé.

Si l'on se propose de soumettre le linalolate de sodium à une réaction quantitative, il suffit d'employer une quantité connue de sodium et de peser le reste du métal inattaqué, lavé avec un peu d'éther.

De la solution de linalolate de sodium dans l'excès d'alcool, on peut distiller presque la totalité du linalol et du linalolène formé en opérant dans le vide. En reprenant le résidu par l'éther anhydre, on obtient le linalolate sodique en masse cornée, blanche, peu altérable dans l'air sec, se décomposant peu à peu, au contact de l'eau, en linalol et hydrate de sodium.

Le linalolate de sodium sec se prête au mieux à des doubles décompositions quantitatives qu'on réalise de préférence en milieu d'éther anhydre.

C'est ainsi qu'on obtient sans difficulté, avec l'anhydride acétique et le linalolate sodique, l'acétate de lynalyle pur, sans que cette préparation ait altéré la stéréomorphie du linalol dont on est parti.

Pour purifier le linalol, on part, avec avantage, de la solution de linalolate dans l'excès de linalol et dans le linalolène (formé par une action concomitante du sodium). On ne peut craindre aucune inversion des linalols actifs optiquement en opérant de la manière suivante :

On étend la solution de linalolate dans le linalol et le linalolène avec beaucoup d'éther et ajoute peu à peu à la liqueur une quantité d'anhydride phtalique équivalente au sodium dissous. On emploie l'anhydride en poudre fine et agite de temps à autre durant deux jours. La solution éthérée se prend en un gâteau de linalylphtalate de sodium. On ajoute alors, avec beaucoup de précaution, surtout si l'on avait à risquer dans le magma éthéré la présence de globules de sodium, de l'eau et un peu d'alcali caustique. Le linalylephtalate se dissout dans la liqueur aqueuse et laisse à l'éther l'excès de linalol et de linalolène. On débarrasse la liqueur de linalylphtalate de toutes impuretés par un ou deux lavages à l'éther. Il faut observer ici que le sel n'est pas tout à fait insoluble dans l'éther, le chloroforme, voire même l'éther acétique et que ces solvants extraient à chaque battage des doses non négligeables de linalylphtalate de sa solution alcaline.

En ajoutant de l'acide sulfurique à la solution aqueuse du linalylphtalate de sodium et reprenant par l'éther, on dissout l'acide linalylphtalique qui reste, après évaporation du solvant, sous la forme d'huile qui, par addition de soude caustique, se concrète bientôt en linalylphtalate de sodium cristallin.

Ce sel peut d'ailleurs être déplacé de sa solution aqueuse par un excès de soude caustique, sous forme d'une couche huileuse. En traitant celle-ci par de la potasse alcoolique concentrée, on détermine la précipitation de phtalates alcalins, tandis qu'on extrait de la solution alcoolique

étendue d'eau le linalol régénéré par saponification, au moyen d'éther. Si l'on débarrasse la solution éthérée d'alcool, par un moyen convenable, que l'on sèche l'éther et rectifie, on obtient un linalol, qui n'a subi aucune inversion optique.

Au contraire, si l'on essaie de distiller directement l'alcool de la liqueur saponifiée et d'entraîner le linalol par la vapeur d'eau, le linalol obtenu est toujours plus ou moins inverti et son pouvoir rotatoire ne correspond plus à celui du linalol naturel mis en œuvre.

Dans ce qui précède, j'ai montré que l'alcool tertiaire linalol, le représentant de la série du citral qu'on rencontre le plus souvent comme constituant d'essences naturelles, peut-être obtenu sans difficulté, en partant de l'alcool primaire géraniol facile à préparer synthétiquement ; qu'on peut d'ailleurs le retransformer en ce dernier ; qu'enfin nous possédons des méthodes sûres pour séparer les isomères optiques (ou leurs mélanges) de l'alcool tertiaire linalol, sans altération de leur configuration.

Je suis redevable d'une foule de recherches méthodiques, pour déterminer la présence du linalol et caractériser sous quelle modification optique il existe dans les essences, au Dr K. Stephan, qui a travaillé durant les années 1894 et 95 dans mon laboratoire et poursuivi plus tard ces recherches dans les usines de Schimmel et Cie de Leipzig. Je lui exprime ici mes meilleurs remercîments pour son excellent concours.

Pseudo-ionone.

(Diméthyl — 2 — 6 — undécatriène — 2 — 6 — 8 — one — 10)

$$CH^3.\underset{\underset{CH^3}{|}}{C} : CH.CH^2.CH^2.\underset{\underset{CH^3}{|}}{C} : CH.CH : CH.CO.CH^3$$

La préparation de la pseudo-ionone par condensation alcaline du citral et de l'acétone a été décrite dans le brevet allemand — D. R. P. n° 73089 (1).

Comme je l'ai rappelé au début de ce mémoire, les conditions où s'effectue la condensation alcaline entre les aldehydes et l'acétone étaient connues avant la préparation de la pseudo-ionone.

La formule de constitution que nous attribuons à la pseudo-ionone résulte du mode même de préparation de ce corps; elle a été confirmée par la décomposition méthodique de cette kétone dans les conditions décrites plus loin.

La pseudo-ionone, kétone aliphatique non saturée, à trois doubles-liaisons, représente l'une des combinaisons de ce type de corps complexes, aliphatiques, non saturés, les mieux étudiées. On sait combien les corps organiques, qui ne contiennent qu'une liaison double, sont disposés à se polymériser, à se résinifier. Les difficultés croissent encore, comme l'on devait s'y attendre, avec la pseudo-ionone et ses trois liaisons doubles ; malgré cela, elles ne sont pas insurmontables comme nous l'allons montrer.

La pseudo-ionone est peu entraînable avec la vapeur d'eau et peut être débarrassée par une distillation à la vapeur molle de l'acétone et du citral non transformé. En forçant le courant de vapeur, on arrive à entraîner à son tour la pseudo-ionone.

Les acides ou agents acides métamorphosent la pseudo-ionone en la kétone cyclique non saturée, ionone. Si l'action n'est pas excessivement ménagée, une partie de la pseudo-ionone se résinifie.

Les alcalis ou réactifs alcalins altèrent encore plus facilement la pseudo-ionone. Il se forme d'abord des polymères qui retardent le point d'ébullition de la pseudo-ionone, puis des résines, enfin des produits de profonde destruction.

Comme la pseudo-ionone prend naissance précisément avec le concours d'un agent alcalin, il se trouve toujours, en même temps que l'acétone et le citral en excès, une certaine proportion de composés polymérisés. On en sépare la pseudo-ionone par des fractionnements méthodiques — en prenant toutes les précautions rappelées à propos de la purification du géraniol (préparé avec le citral. Voir plus haut). La pseudo-ionone décrite dans les *Berichte* 26, p. 2.692 a été purifiée seulement par distillation fractionnée.

Pour contrôler les propriétés physiques de la pseudo-ionone ainsi purifiée, nous avons essayé d'autres méthodes, des méthodes chimiques de purification. Nous avons dit dans le travail précité que la pseudo-ionone, comme la plupart des acétones à poids moléculaire élevé, ne se combine pas avec le bisulfite de sodium. Cette assertion est exacte en ce qui touche l'action du bisulfite sur la pseudo-ionone à la température ordinaire. Mais qu'on fasse bouillir au réfrigérant à reflux la pseudo-ionone avec une fois et demie ou deux fois son poids de solution de bisulfite de sodium concentrée, on obtient au bout de quelques heures une solution limpide qu'on débarrasse par filtration et battage avec l'éther de toutes les impuretés non kétoniques. La méthylhepténone et le citral, qui se trouvaient encore avec la pseudo-ionone, s'étant transformés, dans les conditions de

(1) Voir aussi Tiemann et Paul Kruger. — *Berichte*, 26, p. 2692.

l'expérience, en dérivés sulfonés acides, se trouvent éliminés parce que les agents alcalins n'en régénèrent plus les constituants. Nous nous sommes assurés que l'acide sulfureux libre de la solution de bisulfite n'est pas capable de transformer des proportions sensibles de pseudo-ionone en ionone, comme le font d'autres acides, même relativement faibles.

La solution bisulfitique filtrée, battue avec de l'éther, est refroidie par addition directe de glace, puis neutralisée avec précaution par une lessive alcaline diluée et froide. La pseudo-ionone s'en sépare sous forme d'une huile jaune claire.

Si l'on cherche à récupérer la pseudo-ionone de sa combinaison bisulfitique au moyen d'acide sulfurique, il y a toujours décomposition et transformation partielle de la pseudo-ionone en ionone.

Nous avons déterminé, avec la pseudo-ionone purifiée au bisulfite, les constantes suivantes :

Point d'ébullition	Densité à 20°	Indice de réfraction $(n)_D$
Echantillon I sous $10,5^{mm}$ = 141 à 142°5	0,8980	1,53155
» II sous $11,5^{mm}$ = 101 à 143°	0,8980	1,52868
» III sous 12^{mm} = 143 à 145°	0,8984	1,53346

Nous avons montré, Paul Kruger et moi, dans notre travail sur l'irone, comment les produits de condensation des kétones avec les ammoniaques substituées, peu volatils et dédoublables en leurs contituants par les acides, peuvent être employés à la séparation des kétones d'avec les composés volatils qui les accompagnent.

Pour isoler la pseudo-ionone, ni l'oxime ni la phénylhydrazone de cette kétone ne peuvent servir ; la première est encore trop volatile ; toutes deux, lorsqu'on les traite par un acide, donnent, à côté de la pseudo-ionone régénérée, un mélange de produits de transformation basiques et d'ionone (1). Ici encore, la semicarbazone, donne le moyen d'isoler la pseudo-ionone.

Si l'on se propose de séparer la pseudo-ionone d'avec les produits concomitants non volatils, non kétoniques, on peut se contenter de préparer la semicarbazone de la pseudo-ionone sous forme huileuse ; on mélange à cet effet une solution alcoolique de cette kétone avec un peu plus de la proportion équivalente de chlorhydrate de semicarbazide dissout dans un excès d'acétate de sodium. Après 12 heures de contact, on précipite la semicarbazone formée par l'eau et la débarrasse par un courant de vapeur de toutes les impuretés volatiles.

La semicarbazone de la speudo-ionone :

$$\begin{array}{l} CH^3.C : CH.CH^2.CH^2.C : CH.CH : CH.C.CH^3 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ CH^3 \qquad\qquad\qquad CH^3 \qquad\quad Az.AzH.CO.AzH^2 \end{array}$$

peut aussi s'obtenir cristallisée en partant d'une pseudo-ionone déjà purifiée par rectification et en opérant en solution alcoolique concentrée, avec juste le solvant qu'il faut pour maintenir la pseudo-ionone en dissolution. Avec une pseudo-ionone assez pure, la cristallisation commence au bout de quelques heures et, après un jour, on peut recueillir en semi carbazone environ 20 °/₀ du poids de la pseudo-ionone mise en œuvre. La semicarbazone cristallisée fond irrégulièrement entre 110 et 142°.

Suivant le solvant employé à la cristallisation, on obtient des cristaux de formes différentes et points de fusion variés.

Si l'on recristallise toujours dans le même véhicule, le point de fusion s'élève d'une opération à l'autre très peu ; si l'on varie ce solvant, on arrive relativement vite à une fraction qui fond régulièrement à 142°.

La composition de toutes ces fractions, quelque soit le point de fusion observé, est exactement la même, comme le montrent nos analyses :

	C	H	Az
Calcul pour la formule $C^{14}H^{23}Az^3O$.	67,47	9,24	16,66 °/₀
Trouvé : pour une modification recristallisée dans l'alcool, la benzine et la ligroïne à point de fusion = 142°	66,87	9,49	17,19
	67,55	9,62	—
Pour une modification cristallisée dans l'alcool seulement ; fondant à 116°.	67,55	9,74	—

La semicarbazone de la pseudo-ionone se dédouble très facilement lorsqu'on additionne sa so-

(1) Voir brevet allemand 73879.

lution alcoolique d'une quantité équivalente d'acide sulfurique et qu'on laisse reposer pendant quelque temps à la température ordinaire. On filtre le sulfate de semicarbazide séparé, étend d'eau et reprend la pseudo-ionone régénérée par l'éther.

Or, qu'on dédouble ainsi la semicarbazone liquide, ou ses modifications à point de fusion divers, on obtient toujours la même pseudo-ionone qui, retransformée en semicarbazone, donne de nouveau un produit à point de fusion irrégulier, que la pseudo-ionone employée provînt d'une semi-carbazone fondant à 142° ou fondant à 116°.

La pseudo-ionone se comporte donc, à l'égard de la semicarbazide, tout comme le citral. Dans les deux cas on obtient des mélanges de semicarbazones isomériques, dont l'isomérie, comme on l'a vu, ne préexiste nullement dans les constituants de ces semicarbazones, mais tient à d'autres causes.

Ci-dessous les propriétés physiques de différentes préparations de pseudo-ionone :

	Point d'ébullition	Sous la pression en millimètres de mercure	Poids spécifique à 20°C	Indice de réfraction $(n)_D$
I. *Pseudo-ionone :*				
Purifiée seulement par distillation fractionnée méthodique	143 à 145°	12 millim.	0,9044	1,5275
II. *Purifiée par l'intermédiaire du bisulfite de sodium :*				
a.	141 à 142°5	10,5 »	0,8980	1,53155
b.	141 à 143°	11,5 »	0,8980	1,52868
c.	143 à 145°	12 »	0,8984	1,53346
III. *Purifiée par l'intermédiaire de la semicarbazide :*				
a. D'une semicarbazone fondant à 123°	147 à 150°	13 »	0,9025	1,5348
b. » » » à 137°	146 à 148°	12 »	0,898	1,5274

Si l'on considère la composition complexe de la pseudo-ionone, ayant des tendances très marquées à se polymériser ; si l'on tient compte d'autre part du fait qu'il suffit de faibles proportions de polymères pour altérer les points d'ébullition et les poids spécifiques de semblables composés non-saturés, on est amené à la conviction que les faibles divergences ressortant à l'examen du tableau ci-dessus n'ont aucune importance. La pseudo-ionone est donc un individu chimique bien caractérisé, connu depuis cinq ans déjà avec une suffisante netteté.

Contrôle analytique de la formule ci-dessus de la pseudo-ionone.

Nous avons montré, Fr. W. Semmler et moi (1), que la constitution chimique de la méthylhepténone naturelle et, en général, celle des alcools, aldéhydes, etc. terpéniques, peut être facilement déduite de l'étude des produits d'oxydation successifs. Avec des solutions très diluées de permanganate, on arrive à fixer à chaque double liaison de ces substances deux hydroxyles. Les composée aliphatiques polyhydroxylés et saturés, ainsi obtenus, sont oxydés ultérieurement par le mélange chromique-sulfurique.

La méthylhepténone naturelle se scinde ainsi, de façon assez nette, en acétone et acide lévulique :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ \quad C : CH.CH^2.CH^2.CO.CH^3 \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} \quad \text{donnant} \quad \begin{matrix} CH^3 \searrow \\ \quad CO \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} \quad \text{et} \quad HO^2C.CH^2.CH^2.CO.CH^3$$

tandis que le géraniol

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow & & \\ \quad C : CH.CH^2.CH^2.C & : & CH.CH^2OH \\ CH^3 \nearrow & | & \\ & CH^3 & \end{matrix}$$

ou son aldéhyde, le citral, outre l'acétone et l'acide lévulique, fournit encore de l'acide oxalique ou — si l'oxydation est poussée plus loin, — de l'acide carbonique.

La pseudo-ionone appartenant au groupe du citral, si nous lui appliquons les mêmes procédés

(1) *Berichte*, 28, p. 2126.

d'oxydation, le même mécanisme de scission devant se réaliser à toutes les doubles-liaisons de la molécule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C : CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.CH : CH.CO.CH^3$$

nous devrons trouver comme produits : l'acétone, les acides lévulique, oxalique et acétique. C'est en effet ce que l'expérience a montré, justifiant pleinement les prévisions de la théorie.

En agitant de la pseudo-ionone avec une solution à 2 °/₀ de permanganate refroidie avec de la glace, en quantité telle qu'il y ait pour une molécule de pseudo-ionone à oxyder un peu plus de trois atomes d'oxygène disponibles, la pseudo-ionone se dissout peu à peu. Après avoir séparé par le filtre l'hydrate de peroxyde de manganèse, on ajoute à la liqueur de l'acide chromique et de l'acide sulfurique et on distille. On recueille dans le distillat de l'acide acétique et l'on y caractérise d'ailleurs l'acétone par le procédé décrit dans les *Berichte* 28, p. 2129.

Dans le résidu on reconnaît facilement l'acide lévulique.

Ceci est une nouvelle preuve à l'appui de notre formule de la pseudo-ionone et montre une fois de plus que celle-ci est un produit de condensation tout à fait régulier du citral et de l'acétone.

Procédés pour caractériser la pseudo-ionone. — Le procédé le plus sûr consiste à isoler cette kétone du produit où sa présence est soupçonnée par l'une des trois méthodes ci-dessus exposées. Il convient pour cela que l'expérimentateur soit familier avec ce genre de manipulations. Comme la pseudo-ionone est devenue un produit industriel, il peut être intéressant de voir si elle ne peut être caractérisée par des moyens plus simples.

La semicarbazone, qu'on ne peut obtenir cristallisée qu'en partant d'une pseudo-ionone déjà assez purifiée par rectification méthodique se prête mal à cette fin à cause de son point de fusion inconstant.

Nous avons essayé d'en obtenir d'autres dérivés cristallisés, notamment la *pseudo-ionone-p-bromphénylhydrazone.*

Lorsqu'on ajoute à une solution de pseudo-ionone dans l'acide acétique cristallisable une solution à 10 °/₀ de p. brom-phénylhydrazine, il ne se sépare, même après longtemps, aucun produit amorphe ou cristallisé. Si l'on étend d'eau, il se précipite une huile qui cristallise dans un mélange réfrigérant. On débarrasse les cristaux de l'huile qui les baigne en les étendant sur une plaque de porcelaine poreuse, reprend par la ligroïne et obtient ainsi des cristaux fondant à 102-104°. Cette combinaison est fort instable, au point qu'il n'a pas été possible d'en préparer pour l'analyse.

Le dérivé correspondant de l'ionone est au contraire facile à obtenir et à conserver (1). L'ionone-p. bromphénylhydrazone se sépare en cristaux de forme caractéristique lorsqu'on mélange ses constituants, ou un mélange d'ionone et de pseudo-ionone avec la p. bromphénylhydrazine en milieu acétique. Or, la pseudo-ionone se transforme facilement, en partie, par l'action des acides dilués et chauds, en ionone. On peut employer à cet effet les acides les plus divers sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, oxalique, formique, S'il s'agit seulement de reconnaître qualitativement la pseudo-ionone, on n'a pas à se préoccuper, dans sa transformation en ionone, d'en résinifier une plus ou moins grande proportion. De là un moyen simple de caractériser l'ionone.

a) *Moyen de caractériser la pseudo-ionone par inversion avec un acide dilué. Formation du dérivé p. bromphénylhydrazinique de l'ionone produite.*

La fraction d'essence où l'on recherche la pseudo-ionone est chauffée pendant quelque temps au réfrigérant à reflux avec une solution à 10 ou 15 °/₀ d'acide sulfurique ou chlorhydrique ou avec une solution aqueuse plus concentrée d'acide oxalique ou formique. Après 1 à 2 heures d'ébullition, il s'est formé d'ordinaire assez d'ionone pour qu'on puisse la reconnaître dans le produit. On reprend l'huile par l'éther et distille dans le vide. En raison des polymères formés, le point d'ébullition est toujours plus ou moins supérieur à celui de l'ionone. Il peut même arriver si l'action de l'acide a été un peu trop vive, que la présence d'une forte proportion de polymères rende la distillation directe dans le vide à peu près impossible.

D'autre part, si l'on emploie un acide trop dilué ou qu'on ait chauffé trop peu de temps, la proportion d'ionone formée peut être trop faible pour qu'on puisse la caractériser nettement. On peut alors ou recommencer le traitement par un acide, ou chauffer l'huile avec une lessive alcaline qui détruit l'excès de pseudo-ionone sans altérer sensiblement l'ionone.

Pour se débarrasser, dans l'un et l'autre cas, des polymères et produits de décomposition, on entraîne les portions volatiles par un fort courant de vapeur d'eau. Dans le distillat il est toujours

(1) F. Tiemann et P. Kruger. — *Berichte*. 28, p. 1754.

facile d'obtenir la réaction à la phénylhydrazine p. bromée. A cet effet, l'huile distillée dans le vide ou par entraînement est dissoute dans de l'acide acétique. On ajoute une solution de p. brom. phénylhydrazine dans le même véhicule. Si le produit soumis à l'inversion par l'acide contenait de la pseudo-ionone, on voit après quelques heures de repos se séparer les feuillets hexagonaux caractéristiques de l'ionone-p-bromphénylhydrazone qui, séchés sur de la porcelaine poreuse, fondent en général vers 139° et, recristallisés dans l'alcool, à 142-143°C.

b). *Moyen de caractériser la pseudo-ionone par inversion au moyen d'acide sulfurique concentré et identification de la modification de l'ionone formée en proportion dominante et dénommée β-ionone (ou iso-ionone) au moyen de l'essai à la semicarbazide.*

On arrive encore plus vite à caractériser la pseudo-ionone en l'invertissant par l'acide sulfurique concentré. Des recherches récentes [1] ont fait connaître que l'ionone, sous l'action des acides, se métamorphose toujours en deux modifications, α et β ionone, qui toutes deux ont un parfum rappelant la violette. Lorsqu'on invertit avec l'acide sulfurique concentré, c'est la β-ionone ou iso-ionone qui se produit en quantité dominante. Or celle-ci se caractérise aisément par la semi-carbazone fondant à 148°C.

Voici comment on opère :

Dans 3 à 4 parties d'acide sulfurique concentré et bien refroidi, on fait arriver goutte à goutte, en remuant toujours, 1 partie de la fraction où l'on recherche la pseudo-ionone. A la fin, on laisse la température remonter peu à peu jusqu'à 30°C. On verse sur de la glace, reprend le produit par l'éther et chasse le solvant. Le résidu, riche en polymères, ne peut être directement distillé dans le vide ; on en sépare par un bon courant de vapeur d'eau l'ionone et la β-ionone, reprend l'huile condensée par l'alcool et ajoute à cette liqueur un excès d'une solution aqueuse d'acétate de sodium contenant un peu plus de chlorhydrate de semicarbazide que le calcul n'en exige. S'il y avait de la pseudo-ionone dans la substance expérimentée, on voit, après quelques heures, se déposer des cristaux de β-ionone semicarbazone qu'on débarasse par cristallisation dans l'alcool du dérivé correspondant de l'α-ionone et qui se présentent alors en prismes caractéristiques fondant à 148°.

c) *Identification de la pseudo-ionone par sa transformation au moyen de l'acide iodhydrique en hydrocarbure ionène* $C^{13}H^{18}$ *que l'on caractérise en l'oxydant en acide ionirigène tricarbonique* [2] *transformable par la chaleur en son anhydride fondant à 214°.*

Les acides métamorphosent la pseudo-ionone en ionone. Si l'on se sert pour cela d'acide iodhydrique, l'ionone formée est réduite en l'hydrocarbure ionène qui, après une rectification sur le sodium, peut être transformée en acide ionirigènetricarbonique.

On procède ainsi :

On chauffe à l'ébullition, au réfrigérant à reflux pendant 4-5 heures :

Essence à essayer.	30 parties
Acide iodhydrique $d = 1{,}7$	150 »
Eau.	120 »
Phosphore amorphe	2-3 »

On entraîne les produits volatils de la réaction par la vapeur d'eau, extrait à l'éther et distille l'ionène sur un fragment de sodium, sous pression réduite. On émulsionne le distillat dans l'eau, ajoute de la solution de permanganate en agitant, jusqu'à ce que le réactif cesse juste de se décolorer à la température ordinaire. On chauffe alors à l'ébullition en ajoutant de nouvelles quantités de permanganate jusqu'à refus. Après filtration de l'hydrate de manganèse, on concentre au bain-marie, acidule par l'acide sulfurique et extrait par l'éther l'acide ionirigène tricarbonique qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Cet acide, chauffé à 150° perd de l'eau et se transforme en son anhydride qui fond à 214°.

Nous possédons d'après cela trois moyens pour caractériser la pseudo-ionone :

1° En la transformant en ionone ordinaire par les acides dilués.

2° En invertissant par l'acide sulfurique concentré qui fournit une ionone riche en modification β.

3° En la réduisant par l'acide iodhydrique en hydrocarbure ionène qui peut-être facilement oxydé en acide ionirigène tricarbonique.

(*A suivre*).

---

(1) Voir le mémoire suivant « sur le dédoublement de l'ionone en deux modifications α et β-ionone ».
(2) *Berichte*, 26, p. 2685.

LEÇONS DE CHIMIE GÉNÉRALE DE SCHUTZENBERGER

Par **M. C. Raveau.**

Une phrase du début de la première de ces leçons, que M. Boudouard rappelle dans sa préface, nous enseigne ce que nous devons chercher dans le présent livre : « Notre intention, dit l'auteur, est d'étudier un certain nombre de questions générales... Les sujets que nous aborderons ne se relieront pas toujours directement les uns aux autres. Ils formeront autant de chapitres détachés ». En effet, un coup-d'œil jeté sur la table des matières nous montre que Schützenberger (1) a traité les points les plus variés et qu'il n'a cherché ni à embrasser l'ensemble de la chimie générale, ni plus spécialement à s'occuper en particulier de la chimie physique. Aucun ordre ne semble non plus régler la succession des diverses leçons, dont le contenu se présente plusieurs fois comme un tout dans lequel l'importance accordée à chaque partie n'est pas toujours en raison des développements auxquels le même point pourra donner lieu en d'autres pages du livre. Mais ce défaut d'homogénéité, cette indépendance des chapitres ne peuvent être reprochés à un auteur qui les a voulus ; que le lecteur s'en tienne seulement pour bien averti. Il y trouvera d'ailleurs l'avantage de s'instruire plus facilement, sans être obligé de chercher, de renvoi en renvoi, les tenants et les aboutissants. Un défaut plus grave consiste en ce que les sous-titres en caractères gras répartis à l'intérieur de chaque chapitre n'indiquent pas les divisions fondamentales de ce chapitre, mais des subdivisions à l'intérieur des trois ou quatre sujets principaux traités dans le chapitre. Par exemple, dans le chapitre intitulé : *Equivalents et poids atomiques*, vingt-six pages sont d'abord consacrées aux expériences de Stas et aux critiques de M. Hinrichs, ce qui nous est annoncé dans le sommaire, sans que nous trouvions d'autres sous-titres en caractères gras que : *Première série ... Cinquième série*, qui se rapportent aux diverses déterminations de Stas. Puis nous passons immédiatement au choix du poids atomique parmi plusieurs multiples d'un même nombre, et ce n'est que la page suivante, à la vue d'un interligne plus large et d'un titre nouveau : *Loi de Dulong et Petit*, que le lecteur, qui feuillette le volume pour se renseigner sur ce point, apprend — mais un peu tard — que la question des expériences de Stas est épuisée. Il serait pourtant très facile de répandre beaucoup de clarté à travers les chapitres les plus touffus en marquant seulement d'un chiffre le début de chaque section, précédé d'un blanc qui le distingue du simple alinéa.

Cette imperfection matérielle ne résulte pas — hâtons-nous de le dire — de la confusion des idées de l'auteur, qui sont très nettement ordonnées ; il se résume et il prépare ce qui va suivre avec soin et précision ; le style est clair ; il a conservé quelque chose de la chaleur de la parole et de la vie du cours public qui en rend la lecture attachante. On croit entendre l'auteur ; on retrouve dans son livre la trace de cet intérêt qu'excitent toujours les doctrines récemment nées et aussi de cette réserve souvent exagérée, dans laquelle les savants français ont coutume de se tenir à l'égard des théories qui inspirent à certaines écoles beaucoup plus de confiance qu'elles ne rendent de services.

Si j'osais exprimer un regret, ce serait celui de n'avoir pas vu l'auteur nous dire dès le début sur quel terrain il entendait se placer pour discuter et critiquer les théories, quelles idées générales le guideraient, ce qu'il considérerait comme acceptable et ce qu'il regretterait dans le domaine des rêveries. Cette indécision se manifeste à plusieurs reprises ; il semble pourtant qu'il ne serait pas inutile, quand on doit juger des hypothèses, les accepter ou les condamner, d'avoir un code bien établi ; de savoir d'avance ce qu'on doit rejeter ou ce qu'on a le droit d'admettre, d'être bien fixé sur ce que l'on peut exiger d'une théorie et ce qu'on est forcé de lui interdire. Pour prendre un exemple, Schützenberger n'est pas très défavorable à la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhénius à laquelle il reconnaît le mérite d'expliquer un grand nombre de faits ; pourtant il ne me semble pas traiter exactement cette « hypothèse » comme elle doit l'être. Quoi qu'on en pense généralement en France, je ne trouve pas qu'il y ait rien de choquant à admettre l'existence d'ions tels que Na et Cl, isolés ou partiellement indépendants, au milieu de l'eau ; ce qu'il y a d'absurde, c'est seulement de vouloir que l'atome de Na ait exactement les propriétés des masses finies de sodium que nous connaissons. Mais nous avons parfaitement le droit de doter, sans aucune hésitation, les molécules, qui échappent à notre observation directe, de toutes les propriétés que nous pourrons imaginer ; j'admettrai l'hypothèse des ions et je ne lui ferai pas la moindre objection ; je me réserverai seulement le droit de penser que c'est un ensemble de conventions qui doit me permettre de découvrir ou de relier les faits observables et je lui demanderai d'abord sur quelles expériences elle repose et si ses conséquences les

(1) P. Schutzenberger, membre de l'Institut, professeur au Collège de France. — *Leçons de chimie générale*, publiées par O. Boudouard, préparateur de la chaire de chimie minérale du Collège de France, chez O. Doin, éditeur.

plus immédiates sont bien vérifiées. Or, la théorie des ions a été proposée pour expliquer les infractions à la loi des conductibilités moléculaires ; le coefficient de dissociation se calcule donc à partir des résultats des mesures de résistances. Quand nous transportons l'hypothèse dans le domaine de la cryoscopie, nous admettons purement et simplement qu'il doit exister entre les anomalies de l'abaissement du point de congélation et celles de la conductibilité une relation déterminée. Cette relation existe-t-elle ? Schützenberger trouve que l'accord est généralement satisfaisant ; c'est ce que l'on conclut d'ordinaire sans insister suffisamment, à mon avis, sur le fait que la vérification est d'importance vitale pour la théorie, dont le véritable intérêt a été de nous faire prévoir l'égalité de deux coefficients mesurés par des procédés tout différents. Les expérimentateurs devaient, avant tout, essayer de donner une base inébranlable ou d'opposer une négation expérimentale absolue à la loi formulée par Arrhénius.

A ce propos, je noterai en passant que les *Leçons* commettent une confusion entre deux idées que, d'ailleurs, je n'ai jamais vu distinguer nettement. M. Raoult calcule l'abaissement moléculaire du point de congélation d'un sel dissous dans l'eau comme la somme de deux nombres relatifs à ses deux éléments ; chacun de ces nombres est différent du coefficient normal, fourni par les substances organiques. Arrhénius, au contraire, tient compte du degré de dissociation et admet le coefficient normal pour chaque molécule intacte ou pour chaque ion libre ; c'est donc attribuer des sens différents à l'expression de propriétés additives que de dire que la relation linéaire d'Arrhénius a la même signification que la loi d'addition de M. Raoult.

Une des questions qui préoccupent le plus les chimistes qui s'occupent de théories générales est celle du principe du travail maximum. Schützenberger nous laisse entendre qu'il ne l'accepte pas sans réserves, mais il ne nous explique pas l'origine de ses doutes. Des considérations étrangères à l'esprit de recherche scientifique ont trop souvent influé sur les opinions qu'on a professées à ce sujet pour qu'il ne soit pas utile de répéter ce qui semble être la vérité. En toute rigueur, le principe du travail maximum ne s'accorde pas avec les principes de la thermodynamique, c'est-à-dire que si l'on applique aux phénomènes chimiques les raisonnements unanimement acceptés par les physiciens, on trouve qu'une réaction peut parfaitement se produire, même si elle absorbe de la chaleur. Les raisonnements de la thermodynamique sont absolument généraux ; ils ne concernent que les *propriétés extérieures* des corps ; ils ignorent toute distinction entre un phénomène physique et un phénomène chimique. On est peut-être en droit de contester que ces principes s'appliquent aux réactions chimiques caractérisées, mais on ne peut échapper à ce dilemme : ou bien le principe de Carnot cesse d'être vrai, quand on entre dans le domaine de la chimie, ou bien ce n'est pas le signe de la quantité de chaleur que dégagerait une réaction qui détermine sa possibilité.

Mais que faut-il entendre par possibilité d'une réaction ? La thermodynamique, comme le principe du travail maximum, déclarent que telle réaction est impossible : L'eau ne peut pas se décomposer spontanément en oxygène et hydrogène libres. Mais la réaction inverse, qui n'est pas impossible, pourquoi ne se produit-elle pas spontanément ? M. Berthelot a parlé autrefois d'une *tendance* vers la production de ce composé exothermique ; la thermodynamique, plus prudente, se contente de répondre qu'elle peut affirmer que l'énergie se dissipera, s'il se passe quelque chose, mais qu'elle ne sait pas s'il se passera quelque chose. Ainsi sommes-nous conduits à séparer les deux objections qu'on a adressées au principe du travail maximum, à savoir que certaines réactions se produisent avec absorption de chaleur et, d'autre part, que tous les dégagements de chaleur possibles ne se produisent pas.

Enfin, il ne faut pas oublier, pour juger le principe du travail maximum en toute équité, que le degré de vérité absolu d'un principe n'est pas la mesure de son utilité pratique ; ce qu'on doit chercher seulement à détruire c'est l'état d'esprit des gens, trop nombreux, qui aiment mieux concilier un principe et des faits contradictoires par des raisonnement insoutenables, que de constater franchement une exception. Nous avons tellement besoin de supposer une régularité des choses que nous nous contentons souvent des explications les plus vaines au lieu de confesser notre ignorance ou l'impossibilité de faire rentrer un fait nouveau dans un cadre déjà tracé.

Je reviens aux *Leçons* pour dire que les adversaires les plus décidés du principe du travail maximum auraient tort d'envelopper dans la même réprobation l'ensemble des recherches thermochimiques. Schützenberger insiste, à juste titre, sur l'intérêt que présentent les déterminations des quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions ; elles constituent en effet des données fondamentales ; la variation d'énergie qui accompagne les combinaisons et les décompositions chimiques est la circonstance la plus générale de tous les phénomènes. Sa connaissance est le fondement d'une partie de cette étude, malheureusement bien compliquée, à laquelle nous conduit la thermodynamique, je veux dire la détermination des propriétés externes, qui prépare peut-être et en tout cas accompagne inséparablement cette recherche des propriétés internes que s'est proposée la chimie.

DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE ACÉTIQUE ET DE CORPS ORGANIQUES FACILEMENT OXYDABLES

Par **M. Alexandre Leys.**

Le dosage de l'acide formique, en présence d'autres corps organiques tels que l'acide acétique, l'alcool, offre des difficultés de nature spéciale. La distillation ne permet qu'un isolément imparfait, et l'emploi direct des oxydants est la plupart du temps impossible.

M. Franz Freyer a bien donné, il y a quelques années, dans la *Chemiker-Zeitung* (1), un procédé de titrage de l'acide formique en solution acétique, mais ce procédé perd toute sa valeur quand les produits ne sont pas rigoureusement purs, et il est inapplicable en présence d'alcool (2).

Nous avons trouvé une réaction qui nous a permis de vaincre ces difficultés, et de doser avec rigueur l'acide formique mélangé soit avec l'acide acétique, soit avec l'alcool méthylique ou éthylique, soit enfin avec les aldéhydes correspondantes. D'autres corps, à n'en pas douter, viendront tôt ou tard s'ajouter à cette liste forcément limitée.

Si l'on prend une solution d'acétate mercurique, et qu'on y verse des quantités minimes d'acide formique, aucune réaction ne semble se produire à la température ordinaire.

Le mélange reste limpide, et ce n'est que quelques heures plus tard que des écailles nacrées d'une grande légèreté commencent à se déposer dans le vase fermé pour empêcher toute évaporation. Ce sont des cristaux d'acétate mercureux dont le dépôt augmente pendant 8 à 15 jours suivant la température ambiante et les quantités réagissantes. On voit également de fines bulles de gaz se dégager de la masse.

Avec de plus fortes quantités d'acide formique, le sens de la réaction ne change pas. On n'observe aucun trouble par le mélange avec l'acétate mercurique, seulement le dépôt met moins de temps à se produire et, au lieu d'être formé d'écailles cristallines légères, il semble différer quelque peu et prend la forme d'un précipité blanc pulvérulent.

Cette réaction, lente à se terminer à la température ordinaire, se fait avec rapidité quand on chauffe jusqu'à l'ébullition. On voit des bulles de gaz de plus en plus nombreuses se dégager sur les parois du vase et simuler même l'ébullition bien que celle-ci ne soit pas encore commencée.

On arrête de chauffer au premier bouillon, et déjà l'on voit de légers cristaux flotter à la surface. Par le refroidissement, tout le liquide se remplit de cristaux d'une blancheur éclatante, simulant une prise en masse.

La présence d'acide acétique, d'alcool ou d'aldéhyde n'empêche nullement cette réaction, mais quand leurs proportions deviennent considérables, le volume du précipité varie. Les cristaux sont plus grenus, plus denses et n'occupent plus toute la masse. Néanmoins, les analyses réitérées que nous avons faites nous ont toujours montré le même rapport entre l'acide formique agissant et les quantités de mercure trouvés à l'état de sel mercureux.

Nous croyons donc, quoique nous ne l'ayons pas encore vérifié, que nous avons affaire à deux genres de cristaux d'acétate mercureux, dont l'un au moins renferme une certaine quantité d'eau.

Quoi qu'il en soit, la réaction est toujours totale quand on a atteint la température d'ébullition du mélange; et en effet, dans les divers cas, si l'on sépare les cristaux par filtration, le liquide filtré ne se trouble plus, même au bout de plusieurs jours.

Voici selon nous ce qui se passe : L'acide formique déplace l'acide acétique de l'acétate mercurique et donne du formiate mercurique qui est instable et se change spontanément en formiate mercureux, ainsi que l'a reconnu Liebig.

Le formiate mercureux est à son tour attaqué par l'acide acétique et il se forme de l'acétate mercureux très peu soluble qui cristallise.

Cette action peut se représenter de la façon suivante :

$$2\left.\begin{matrix}CH^3.COO\\CH^3.COO\end{matrix}\right\rangle Hg + 4H.COOH = 4CH^3.COOH + 2\left.\begin{matrix}H.COO\\H.COO\end{matrix}\right\rangle Hg$$

$$2\left.\begin{matrix}H.COO\\H.COO\end{matrix}\right\rangle Hg = \left.\begin{matrix}H.COO\\H.COO\end{matrix}\right\rangle Hg^2 + H.COOH + CO^2$$

$$\left.\begin{matrix}H.COO\\H.COO\end{matrix}\right\rangle Hg^2 + 2CH^3.COOH = \left.\begin{matrix}CH^3.COO\\CH^3.COO\end{matrix}\right\rangle Hg^2 + 2H.COOH$$

(1) N° 51, 1895. — Voir la traduction dans *Moniteur Quesneville,* juin 1896.

(2) Outre le procédé de F. Freyer, qui est une application des expériences de Chapmann et Thorp, sur la non oxydation de l'acide acétique, même à 100° par l'acide chromique, il existe un moyen de dosage de l'acide formique mélangé à l'acide acétique, qui est dû à MM. Portes et Ruyssen. Ce procédé a été modifié par M. Scala, *Gazz. chim. ital.* 1890 p. 393. M. Lieben, qui a étudié cette dernière méthode, en donne l'appréciation suivante :

La réaction est toujours très lente à se terminer, ce qui expose à des pertes d'acide formique. On n'arrive à des résultats à peu près utilisables qu'en employant un notable excès de chlorure mercurique. M. Lieben indique quatre fois le poids théorique ou cinquante fois le poids de l'acide formique, et recommande de chauffer pendant 6 à 8 heures.

La destruction d'une seule molécule d'acide formique suffit à l'accomplissement de ce cycle, et il se dépose une molécule d'acétate mercureux.

Ajoutons que la caractéristique de cette réaction est de se produire avec les quantités les plus minimes d'acide formique : 10 milligrammes introduits dans une solution d'acétate mercurique produisent, même à froid, un volumineux dépôt.

Pour reproduire facilement les expériences que nous venons de décrire, il faut se servir de solutions d'acide formique à 1 °/₀ ; une concentration plus forte donne de moins bons résultats.

On prend un vase de Bohême portant un trait de jauge pour 100 centimètres cubes, on y verse 10 centimètres cubes de la solution acide, 20 centimètres cubes d'une solution d'acétate mercurique à 20 °/₀, on complète à 100 avec de l'eau distillée et chauffe jusqu'à l'ébullition. On arrête sitôt celle-ci atteinte, et on laisse refroidir lentement.

Après avoir reconnu par de nombreuses analyses que la précipitation d'une molécule d'acétate mercureux correspondait bien à la destruction de H-CO.OH, ayant trouvé un moyen commode de peser le sel mercureux produit, nous avons établi la méthode de dosage qui va suivre, et qui est rigoureuse.

Cas d'un mélange d'acide acétique et d'acide formique

On commence par prendre le titre acidimétrique du mélange et on évalue le tout en acide acétique. Ici il faut distinguer deux cas :

1er *Cas.* — Le mélange est riche en acide acétique et ne renferme qu'une faible quantité d'acide formique.

On étend d'eau s'il est nécessaire de façon à avoir un liquide d'une richesse de 20 à 30 °/₀.

2e *Cas.* — Le mélange atteint la proportion de 1 d'acide formique pour 20 d'acide acétique.

A partir de ce rapport et pour tout rapport supérieur, on étend d'eau de façon à avoir un liquide marquant une acidité de 2 °/₀.

En possession d'une liqueur suffisamment étendue, on en prélève 10 centimètres cubes que l'on verse dans un verre de Bohême portant vers le tiers de sa hauteur un trait de jauge pour 100 centimètres cubes, on y ajoute de 20 à 30 centimètres cubes d'une solution d'acétate mercurique à 20 °/₀ et l'on complète au trait avec de l'eau distillée.

La quantité relativement grande d'acétate mercurique, ainsi mise en présence, est nécessaire, car nous avons reconnu que le sel mercureux produit n'est stable qu'en présence de cet excès. Quand la proportion n'en est pas suffisante, il ne tarde pas à s'altérer, et devient gris en abandonnant du mercure.

On chauffe alors de façon à atteindre l'ébullition en 7 ou 8 minutes, et, sitôt celle-ci commencée, on retire le feu et laisse refroidir jusqu'au lendemain. Le produit obtenu est d'un blanc éclatant.

On le recueille sur un entonnoir dans la douille duquel on a introduit un tampon de coton de verre, et l'on entraîne les parties adhérentes au verre au moyen du filtrat que l'on reverse dans le vase où s'est opérée la réaction. Quand le bohême ne renferme plus trace de précipité, on laisse égoutter l'entonnoir, puis on lave 4 ou 5 fois avec de l'alcool à 95° renfermant 2 centimètres cubes °/₀ d'acide acétique cristallisable.

Cette légère acidité empêche la solution d'acétate mercurique qui imprègne les cristaux d'être décomposée par l'alcool fort, et permet ainsi un lavage parfait du dépôt. On termine par deux ou trois passages d'alcool neutre à 95° sur l'entonnoir pour enlever toute trace d'acide acétique et finalement on se débarrasse de l'alcool par quelques lavages à l'éther anhydre.

On laisse le produit se dessécher soit à l'air libre ou plus rapidement dans une cloche où l'on fait le vide, et l'on obtient sur le filtre une masse feutrée d'un magnifique blanc argenté ressemblant vaguement à des paillettes d'acide borique. On dissout rapidement les cristaux dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau.

Pour obtenir de bons résultats, il faut que l'action soit presque instantanée afin d'éviter une légère précipitation de mercure ; mais alors, même qu'elle se produirait, la quantité de mercure précipité est tellement minime que l'erreur est négligeable. Du reste, ce léger louche disparaît de lui-même par quelques heures de repos.

On plonge brusquement dans l'acide azotique l'entonnoir avec ce qu'il contient, puis on le retire en le lavant convenablement.

On complète à un volume donné, et il ne reste plus qu'à doser le mercure à l'état de sel mercureux dans la solution.

On prélève 10 centimètres cubes de la solution d'azotate mercureux ; on étend d'une grande quantité d'eau et précipite par un léger excès de chlorure de sodium. Après un repos suffisant, pour que le liquide qui baigne le précipité se soit éclairci, on recueille le chlorure mercureux sur un filtre taré. On lave jusqu'à neutralité du liquide filtré, et l'on porte à l'étuve à 100°. Il importe de ne laisser le chlorure mercureux exposé à la température de 100° que le temps strictement nécessaire à la dessiccation, car nous avons reconnu que, même à cette température, il se produit une volatilisation sensible du produit.

Le tableau suivant en fera la preuve.

	Poids du précipité	Pertes
Premier jour	0,066 gramme	
Deuxième »	0,061 »	5 milligrammes
Troisième »	0,056 »	10 »
Quatrième »	0,051 »	15 »
Cinquième »	0,047 »	19 »

On multiplie le poids de chlorure mercureux trouvé par 0,0976 afin d'obtenir l'acide formique correspondant. Pour avoir le facteur 0,0976 on s'appuie sur les considérations suivantes :

La destruction d'une molécule d'acide formique amène la précipitation d'une molécule d'acétate mercureux ; mais, pour le dosage, l'acétate étant converti en chlorure, on peut écrire :

$$471x = 46$$
$$\text{d'où } x = 0,0976$$

Les divers échantillons d'acide formique que nous avons essayés nous ont donné des résultats absolument concordants. Nous les amenions tous à renfermer 1,30 °/₀ d'acide réel. Nous en prélevions 10 centimètres cubes, soit 0,130 gr. que nous mettions dans le vase à réaction en y ajoutant 2 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable avant de compléter par le sel de mercure et l'eau.

Voici une série de résultats :

Premier résultat	0,132 gramme
Deuxième »	0,129 »
Troisième »	0,1289 »
Quatrième »	0,1288 »

Ce tableau montre les déterminations obtenues sur un mélange de 2 d'acide acétique et 0,130 d'acide formique, autrement dit sur un acide acétique renfermant 93,9 d'acide acétique réel et 6,1 d'acide formique.

Les expériences que nous avons faites nous autorisent à avancer qu'on obtiendrait des résultats tout aussi rigoureux avec un acide renfermant 99 °/₀ d'acide acétique et 1 °/₀ d'acide formique.

Cas d'un mélange d'acide formique avec de l'alcool

Après avoir déterminé l'acidité, on étend d'eau pour amener le liquide à marquer de 1 à 2 °/₀. On en verse 10 centimètres cubes dans le verre de bohême où se fera la réaction ; puis, avant d'ajouter l'acétate mercurique, on met 2 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable pour empêcher sa précipitation. On continue ensuite comme précédemment, et l'on obtient, ou le produit déjà décrit ou bien, quand la proportion d'alcool est notable, des cristaux grenus et denses dont nous avons également parlé.

De toute façon, les résultats sont aussi précis. Pour 0,130 gr. d'acide mis en réaction dans de l'alcool à 30°, nous avons trouvé 0,129.

Cas d'un mélange d'acide formique, d'acide acétique et d'alcool

On opère comme précédemment, en négligeant toutefois d'ajouter de l'acide acétique quand la proportion en est déjà forte dans la liqueur.

Tout ce que nous venons de dire pour l'alcool éthylique ou méthylique peut se répéter pour leurs aldéhydes pures ou mélangées à eux. Nous inclinons même à penser, sans pouvoir affirmer puisque nous n'avons pas vérifié, que beaucoup d'autres corps organiques pourront être présents sans nuire à la réaction.

Sans trop nous étendre sur les applications dont ce procédé est susceptible, nous indiquerons cependant les suivantes :

Détermination des petites quantités d'acide formique qui se trouvent dans certains spiritueux naturels et, par là, moyen de les différencier des produits factices.

Détermination des quantités d'acide formique qui, mélangées à l'acide acétique, se trouvent dans le formol du commerce.

Moyen de titrer l'aldéhyde formique après oxydation.

Enfin, moyen de déceler et de titrer l'alcool méthylique mélangé à l'alcool de vin quand on sera en possession d'une méthode d'oxydation qui transforme les alcools en acides sans attaquer ces derniers.

SUR LA NITRIFICATION DE LA GLYCÉRINE AVEC DES ACIDES NITREUX

Par **R. Auzenat.**

S. Directeur de la Dynamiterie de Paulilles.

Depuis que l'Angleterre, par l'ordonnance du Conseil n° 1, du 5 août 1875, a réglementé l'épreuve à faire subir aux explosifs nitrés destinés à être importés dans ce pays ou ses colonies, cette épreuve, dite *de chaleur*, a été mise en pratique dans l'industrie.

Comme on le sait, on cherche par cet essai à déterminer le temps que met à se colorer un papier type sensible, soit par l'acidité de l'explosif, soit par la présence d'éthers nitriques instables.

Dans la fabrication de la nitroglycérine il est couramment admis que le produit obtenu avec un acide nitrique nitreux est d'autant plus riche en sous-dérivés instables de la kinitroglycérine que la proportion d'acide hypoazotique est plus forte. Plusieurs spécialistes ont aussi émis des opinions très différentes sur l'influence qu'exercent les lavages alcalins à haute température sur la stabilité de la nitroglycérine.

C'est pour jeter quelque lumière sur cette question que j'ai entrepris les essais suivants :

Des nitrifications ont été faites avec la même glycérine de densité 1,262, le même acide sulfurique à 97 % de SO^4H^2, et des acides nitriques ayant même teneur en AzO^3H (94 %) mais différant par leur teneur en Az^2O^4.

La nitroglycérine obtenue a été lavée, comme dans la pratique, d'abord plusieurs fois à l'eau, puis deux fois avec un volume égal de solution de carbonate de soude à 4 % et à 60° C. La nitroglycérine a été ensuite lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction alcaline, et filtrée. C'est à cet état qu'elle a été soumise à l'épreuve de chaleur ; le temps noté indique le moment de l'apparition de la teinte type sur le papier sensible.

Disons auparavant que l'ordonnance considère comme bonne une nitroglycérine qui ne colore pas le papier à 71°C. avant quinze minutes.

	Az^2O^4 dans l'acide nitrique	Durée observée
N° 1	0,95 %	2 - 2 - 2 - 2 minutes
N° 2	1,25 »	55-55-55-55 »
N° 3	1,50 »	55-63-63-72 »
N° 4	1,75 »	46-46-48-48 »
N° 5	2,00 »	42-42-43-47 »
N° 6	2,50 »	38-38-42-42 »
N° 7	3,00 »	30-30-30-34 »

Bien que la nitroglycérine n° 1 n'ait donné aucune réaction acide, elle a été relavée à 70°C. avec de l'eau de soude à 4 %. Le temps observé est alors 21-26-26-27 minutes.

La nitroglycérine n° 2 relavée à l'eau de soude à 80°C. donne 63-63-64-65 minutes.

La nitroglycérine n° 3 est lavée à 45°C. avec de l'eau à 0,5 % de SO^4H^2 ; elle possède alors une légère réaction acide et fournit à l'épreuve 54-56-56-57 minutes.

A cette même nitroglycérine n° 3 neutre j'ajoute 0,0006 gr. AzO^3H pour 3,24 gr. de nitroglycérine ; la coloration du papier est immédiate.

Je n'ajoute alors que 0,00006 gr. AzO^3H ; la coloration du papier se produit en dix-neuf minutes. Je remonte à 0,00012 gr. AzO^3H et la coloration apparaît au bout de quatorze minutes.

On peut donc conclure de ces résultats :

a) Bien que la limite industrielle ordinaire fixée à la teneur de l'acide nitrique en acide hypoazotique soit 2 %, on peut obtenir une nitroglycérine satisfaisant à l'épreuve de chaleur par une nitrification conduite avec un acide nitrique à 3 % de Az^2O^4. Cependant, au delà de 2 %, les décompositions en cours de nitrification sont fréquentes.

b) Les lavages à l'eau de soude à haute température ne peuvent qu'améliorer la stabilité.

c) Enfin l'épreuve de chaleur n'accuse pas une acidité sulfurique toujours dangereuse pour la conservation de l'explosif ; mais elle permet de refuser une nitroglycérine contenant plus de 0,003 % de AzO^3H libre à 71°C.— ce qui est l'indice d'une très grande sensibilité vis-à-vis de ce corps.

Un défaut de lavage de la nitroglycérine ne peut pas entraîner une acidité sulfurique, puisqu'on n'emploie dans la fabrication qu'un mélange sulfonitrique, mais l'usage d'un absorbant impur peut amener la présence d'un acide libre fixe.

Il est donc indispensable de procéder auparavant à une épreuve au tournesol. — Si la dynamite a une réaction neutre ou alcaline, on ne peut redouter que la présence d'éthers nitriques instables, et, dans ce cas, la sensibilité de l'épreuve est suffisante.

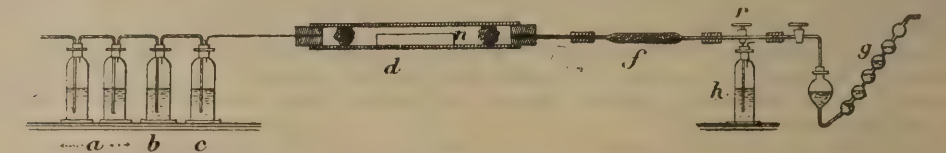
DOSAGE DU CARBONE PAR COMBUSTION DANS LES PRODUITS SIDÉRURGIQUES

Par **M. Rózycki.**

La marche décrite ci-dessous permet d'obtenir la teneur en carbone des fontes et aciers en moins d'une heure. Pour le ferro-chrome, la durée de l'oxydation est généralement de une heure et demie, et le dosage est terminé en deux heures environ.

Principe de la méthode. — Le métal à oxyder est mélangé à un grand excès d'alumine et chauffé au rouge vif dans un courant d'oxygène. L'acide carbonique formé est reçu dans une solution de potasse barytique ; l'oxydation terminée, la solution renfermant le carbonate est introduite dans un appareil permettant de doser volumétriquement l'acide carbonique dont on provoque le dégagement par addition d'un léger excès d'acide azotique. Le poids de carbone est déduit du volume trouvé.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL D'OXYDATION



a. Flacon de Durand renfermant une solution concentrée de potasse ou de soude.
b. Flacon de Durand garni d'une solution barytique.
c. Flacon laveur à acide sulfurique.
d. Tube en porcelaine de $0^m,60$ de long et de $0^m,035$ de diamètre intérieur. Les extrémités du tube sont entourées d'un réfrigérant pour protéger les bouchons de caoutchouc devant lesquels on place en outre des tampons d'amiante calcinée. Le chauffage doit se faire sur une longueur de $0^m,25$ à $0^m,30$ et au rouge vif.
n. Nacelle de platine ou de porcelaine ayant les dimensions intérieures suivantes : longueur 160 millimètres, largeur 25 millimètres, hauteur 15 millimètres.
f. Tube de verre vert garni d'oxyde de cuivre, effilé des deux bouts, entouré de clinquant et chauffé par un bec de Bunsen.
r. Robinet pouvant diriger le courant sur *g* ou *h*.
g. Tube à boules contenant une solution de potasse barytique.
h. Flacon laveur également garni de solution barytique.

Préparation de la solution barytique. — Faire dissoudre 160 grammes de baryte cristallisée dans 2 litres d'eau distillée, 100 grammes de potasse pure dans 1 litre d'eau, mélanger les deux solutions et conserver en flacons bien fermés.

Alumine. — Si l'alumine dont on dispose renferme des carbonates alcalins, on la traite par l'acide azotique de façon à en faire une pâte épaisse que l'on sèche et calcine fortement.

Opération. — Peser 0,250 gr. de ferro-chrome porphyrisé ou 2 à 3 grammes d'acier en menus copeaux. Mélanger au mortier de porcelaine avec 20 grammes d'alumine pure et placer le mélange dans la nacelle *n*. — Introduire 100 centimètres cubes de la liqueur barytique filtrée dans le tube à boules, 20 à 30 centimètres cubes de la même liqueur dans le flacon *h* et mettre le courant d'oxygène en marche (environ 10 à 12 litres par heure). — Après s'être assuré de la parfaite étanchéité de l'appareil, allumer successivement le bec chauffant l'oxyde de cuivre et le four qui doit être porté rapidement au rouge clair.

Après une heure et demie de marche pour un ferro-chrome, ou trente-cinq minutes pour un acier, la combustion est généralement complète ; pour s'en assurer, on dirige le courant sur le flacon témoin *h* au moyen du robinet *r*. Si après cinq minutes il ne se produit point de trouble, on peut considérer l'opération comme terminée.

Mesure de l'acide carbonique. — Pour le dégagement et l'absorption de l'acide carbonique nous employons l'appareil de Wiborgh. La liqueur barytique est introduite dans la fiole d'attaque de l'appareil ; on lave trois ou quatre fois le tube absorbeur avec de l'eau distillée bouillie.

Si un peu de carbonate de baryte restait adhérent au verre, il serait facile de l'en détacher avec du quartz pilé. Les liquides de lavage étant réunis à la liqueur principale, on met l'appareil en dépression, et, par l'entonnoir à robinet, on ajoute 10 à 12 centimètres cubes d'acide azotique pur. On chauffe une minute à ébullition, puis on remplit d'eau bouillie et on procède à la mesure et à l'absorption de l'acide carbonique en notant la température et la pression barométrique.

On ramène le volume d'acide carbonique à 0° et 760 en appliquant la formule connue.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE. — ÉLECTROCHIMIE

Quelques nouvelles expériences relatives à la fabrication des cyanures.

Par **M. James T. Conroy.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1898, p, 98).

Il y a deux ans (1), j'ai eu l'occasion d'exposer les résultats de quelques expériences instituées en vue de comparer los différents procédés de fabrication des cyanures et des ferrocyanures. J'ai divisé les procédés à examiner en deux groupes.

I. Procédés pour la production directe des cyanures en employant comme source d'azote :

a) L'atmosphère,

b) L'ammoniaque.

II. Procédés basés sur la production intermédiaire des sulfocyanures.

Cette classification a également été adoptée par Caro qui est arrivé à la conclusion que les sulfocyanures semblaient offrir la base la plus avantageuse pour la fabrication des cyanures.

C'est aussi mon opinion et, dans ce mémoire, je me propose de décrire un procédé qui prend pour matière première les sulfocyanures. Ceux-ci se forment en quantités presque théoriques lorsqu'on chauffe de l'ammoniaque et du sulfure de carbone, de préférence, en présence d'une base, à 100°,

La transformation des sulfocyanures peut être effectuée de deux manières :

a) L'atome de soufre peut être éliminé par oxydation et conversion en acide sulfurique ;

b) L'atome de soufre peut être éliminé par réduction sous forme de sulfure métallique.

J'ai décrit en détail deux des méthodes basées sur la réduction. Dans la première, le sulfocyanure de potassium est chauffé avec du zinc (méthode de Playfair) ; il se forme du sulfure de zinc et du cyanure de potassium. Dans la seconde méthode, c'est le fer qui est employé comme agent réducteur. Dans ce dernier cas, on obtient par la lixiviation de la masse fondue du ferrocyanure de potassium. Les deux méthodes ont recours à la fusion, ce qui offre beaucoup d'inconvénients.

Lorsque Playfair a exposé son procédé devant la section écossaise de cette Société, C. A. Fawsitt a appelé l'attention des intéressés sur ce fait. Il a ajouté : « Au lieu de convertir les sulfocyanures en cyanures par fusion, il semble beaucoup plus rationnel de chercher une méthode qui permette d'effectuer cette conversion par voie humide. On sait qu'en solution acide les sulfocyanures sont transformés en cyanures par le permanganate de potasse, mais le prix élevé de ce dernier s'oppose à son utilisation industrielle ; de plus, l'acide cyanhydrique ainsi mis en liberté devrait être condensé, ce qui entraînerait des frais considérables. »

On pourrait presque dire que plusieurs brevets récents ont été inspirés par ce passage.

En premier lieu, une modification ingénieuse du procédé d'oxydation esquissé plus haut a été brevetée par Raschen (brevet anglais, n° 21678, 1895) qui emploie l'acide azotique comme agent oxydant. Cet acide se réduit à l'état d'oxyde azotique AzO qui se dégage avec l'acide cyanhydrique. En faisant passer le mélange dans une lessive alcaline, l'acide cyanhydrique est absorbé et l'oxyde d'azote, préalablement mélangé avec de l'air, est récupéré à l'état d'acide azotique qui entre de nouveau dans la fabrication.

Un autre procédé pour décomposer les sulfocyanures en solution est décrit dans les brevets anglais Bower, n° 361, 1896. « Perfectionnement dans les procédés d'extraction de composés cyanogénés de l'eau de gaz ou autres solutions renfermant du cyanogène » et Conroy et Hurter, n° 3869 (1896) : « Perfectionnement dans la fabrication des ferrocyanures avec les cyanures. »

Dans les deux procédés, les sulfocyanures sont transformés en cyanure de fer qui, traité par une lessive alcaline, fournit du ferrocyanure. La partie essentielle de ces brevets consiste en l'élimination du soufre des sulfocyanures par l'échauffement de la solution sous pression avec un métal, cuivre ou fer.

L'étude des brevets Bower, n°s 8330 et 8381 (1895) et n° 361 (1896) montre que le procédé a son origine dans une tentative de récupérer séparément les composés ferrocyanogénés et sulfocyanogénés contenus dans l'eau de gaz, après un certain traitement décrit pour la première fois par Pitt, brevet n° 2918 (1882).

Le traitement consiste à ajouter à la liqueur ammoniacale froide une quantité suffisante de fer métallique et de sel ferrique pour transformer la totalité des composés cyanogénés et sulfocyanogénés en ferrocyanure et sulfocyanure de fer. Après addition de chaux en excès, l'ammoniaque est séparée par distillation, et la liqueur résiduelle qui tient en solution le ferrocyanure et le sulfocyanure de calcium est traitée par une solution acidulée de chlorure cuivreux. Les composés cyanogénés se précipitent à l'état de sels cuivreux.

Le précipité est séparé, lavé et traité, tant qu'il est encore humide, par du fer finement divisé, ce qui a pour résultat de transformer les sels cyanogénés du cuivre en ferrocyanure de fer (qui est insoluble), sulfocyanure de fer (qui reste en solution) et cuivre métallique. Le ferrocyanure de fer, séparé par le filtre, est traité par une lessive alcaline qui le transforme en ferrocyanure alcalin, et le sulfocyanure de fer est obtenu à l'état solide par l'évaporation de sa solution.

---

(1) *Moniteur scientifique*, mai 1896, p. 353.

Au début, Bower utilisait le sulfocyanure de fer pour la fabrication des prussiates en l'ajoutant, par petites quantités à la fois, à un mélange en fusion de carbonates alcalins, de fer et de matière animale. Ce n'est que dans son dernier brevet que Bower revendique la transformation du sulfocyanure en solution en ferrocyanure. Il constate que lorsque la décomposition du sulfocyanure de cuivre par le fer métallique est effectuée à une température élevée et sous pression, le cuivre mis en liberté se combine au soufre du sulfocyanure ferreux pour former du sulfure de cuivre et du ferrocyanure de fer. Bower a reconnu l'importance de sa découverte et appliqué son procédé au traitement des sulfocyanures obtenus par d'autres moyens.

On voit que le procédé Bower a pour base l'emploi du cuivre métallique qui, au cours de la réaction, se transforme en sulfure de cuivre.

Ayant eu l'occasion d'essayer ce procédé au laboratoire et l'ayant trouvé particulièrement satisfaisant, j'ai pensé qu'il serait peut-être possible de substituer au cuivre un métal moins cher et de rendre ainsi le procédé plus pratique. Les expériences instituées à cet effet ont montré que le cuivre pouvait avec avantage être remplacé par le fer.

Avant de décrire ces expériences, je crois utile d'indiquer les grandes lignes de mon travail. Les premières expériences ont été faites avec du cuivre, du fer et des solutions de sulfocyanure de fer pur. Le résultat obtenu étant satisfaisant, il importait de déterminer s'il était indispensable d'employer des sulfocyanures *purs*, en d'autres termes, si la présence de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium, par exemple, exerçait une influence défavorable sur la marche de la réaction. L'expérience ayant donné un résultat négatif, des essais ont été institués sur une grande échelle avec des matériaux considérés comme les plus appropriés à la fabrication industrielle. Ces essais nous ont fourni l'occasion d'étudier la manière dont se comportait le produit de la réaction traité en vue d'obtenir des ferrocyanures alcalins. Il s'est trouvé qu'une très grande quantité d'alcali était nécessaire pour décomposer le cyanure de fer. La perte était tellement importante qu'il était impossible d'employer pour cette opération la potasse caustique en raison de son coût élevé. Il fallait donc renoncer à l'emploi du seul alcali qui pût directement fournir du prussiate sous sa forme commerciale. On a alors cherché à utiliser la soude caustique qui est d'un prix moins élevé. Les propriétés du ferrocyanure de sodium ont été étudiées et comparées à celles que lui assignent les traités de chimie. Les indications de ceux-ci sont très restreintes et souvent erronées. Les données qu'on trouvera à ce sujet, plus loin, me semblent offrir quelque intérêt. Il était tout naturel de chercher à convertir le ferrocyanure de sodium en ferrocyanure de potassium. Les résultats obtenus seront exposés plus loin.

La décomposition du sulfocyanure de fer est représentée par l'équation suivante :

$$Fe(CAzS)^2 + 2R'' = 2Fe(CAz)^2 + 2R''S$$

J'ai déjà constaté dans mon premier mémoire que la décomposition du sulfocyanure de potassium en solution par le fer métallique à chaud, décomposition qui à première vue semblerait analogue à la réaction ci-dessus, n'a point lieu.

Ayant appris, par un travail de Sternberg, que le sulfocyanure de potassium pouvait être décomposé par le fer métallique, j'ai décidé de répéter l'expérience en substituant au fil de fer et au fer réduit (obtenu en chauffant Fe^2O^3 avec du goudron et contenant une forte proportion de carbone) du fer finement divisé et très pur (contenant plus de 99 $^0/_0$ Fe). Cette expérience a montré que la décomposition a effectivement eu lieu, mais elle était très faible et, après sept heures de chauffe, ne s'élevait qu'à 5,3 $^0/_0$. Mais si, dans les mêmes conditions, on emploie du sulfocyanure ferreux, la décomposition est presque complète. Cette différence s'explique facilement par la plus grande stabilité des sels de potassium en comparaison des sels de fer. On peut s'en faire une idée d'après les équations termochimiques auxquelles correspondent les deux réactions :

$$2KCyS + 2Fe = 2KCy + 2FeS$$
$$2(81,7) = 2(69,7) + 2(23,8) + 13,6$$
$$2KCyS + 2FeCl^2 = 2KCl + FeCy^2 + 2FeS$$
$$2(81,7) + 100 = 2(100,8) + 80 + 2(23,8) + 65,8$$

On voit que le sel de fer dégage cinq fois autant de chaleur que le sel de potassium. Ces valeurs s'appliquent aux solutions.

Avec le zinc, la réaction est celle-ci :

$$2KCyS + 2Zn = 2KCy + 2ZnS$$
$$2(81,7) = 2(64,7) + 2(43) + 52,0$$

Il est encore possible que ce qui favorise la décomposition dans le cas de sel ferreux, c'est que les atomes de fer et de soufre devant fournir le produit de réaction insoluble (FeS) se trouvent déjà unis dans la molécule de sulfocyanure $Fe \begin{matrix} \diagup S - CAz \\ \diagdown S - CAz \end{matrix}$. La réaction peut se produire par élimination de FeS et formation de sulfure de cyanogène qui agit sur fer métallique pour former du sulfure ferreux et du cyanure de fer.

Le procédé Sternberg breveté en Allemagne, en 1882, implique probablement une réaction de cette nature. D'après ce procédé, le sulfocyanure est décomposé en le faisant chauffer en solution, de 110 à 120° et sous pression, avec du fer métallique et de l'hydrate ferrique fraîchement précipité. Plus la concentration est grande, plus la réaction est rapide. En douze heures, 80 $^0/_0$ du sulfocyanure ont pu être décomposés.

J'arrive à mes expériences personnelles. Comme je l'ai déjà mentionné, les premières de ces expériences ont été faites en tubes de verre scellés. Elles peuvent être rangées en deux catégories.

I. Expériences avec des solutions de sulfocyanure de fer pur.

II. Expériences avec des sulfocyanures solubles autres que le sulfocyanure de fer, en présence de sels de fer.

I. La solution de sulfocyanure ferreux employée a été préparée par la méthode de Bowle en précipitant une solution de sulfocyanure de potassium pur par un sel cuivreux, lavant le précipité; faisant bouillir avec de l'eau et du fer métallique et filtrant la solution. La solution incolore ainsi obtenue devient rouge au contact de l'air, en même temps qu'elle laisse déposer de l'hydrate ferreux. L'acide sulfocyanhydrique ne se décompose pas au cours de cette oxydation. La solution paraît être stable aux températures dépassant 100° Une portion de cette solution chauffée pendant plusieurs heures à 150°, n'a subi la moindre décomposition.

En faisant bouillir la solution avec du fer ou du cuivre à la pression ordinaire, il ne se forme point de ferrocyanure. Mais dès qu'on commence à opérer sous pression, la décomposition se produit. Le tableau suivant montre la marche de cette décomposition :

TABLEAU I

Métal	Fe	Fe	Fe	Fe	Cu	Cu	Cu	Fe et Cu
	1	2	3	4	5	6	7	8
Equivalents de métal par équivalent RCAzS	7	7	7	7	7	6	7	3
Durée de la chauffe, heures . .	13,5	4	2,5	3	3	3	3	2.5
Température, °C	115 à 125	150 à 165	190 à 200	130 à 160	130 à 160	160	160	170
FeCAzS non décomposé. . . .	62,0	10,6	9,2	2,75	46,8	69,5	80,0	23,3
FeCAzS à l'état de ferrocyanure	36,8	88.0	99,5	90,50	35,7	30,5	20,0	68,2
Perte par différence	1,2	1,4	1,3	6,75	17,5	0,0	0,0	8,5

Remarques. — Les expériences n°s 4 et 5 et n°s 6 et 7 ont été faites simultanément dans le même bain.

Le fer employé dans toutes les expériences était le « fer finement divisé » de la Pharmacopée britannique. Il ne contenait que 60 °/₀ de fer, et les quantités de métal employées étaient calculées d'après la teneur réelle de ce produit en Fe.

Dans l'expérience n° 5, le cuivre employé avait été précipité d'une solution de $CuSO^4$ par la même quantité de fer que celle employée dans l'expérience n° 4.

Dans n° 6, le cuivre avait été précipité par Zn et débarrassé de ce métal par HCl et lavage.

Dans n° 7, le cuivre avait été préparé en réduisant CuO par le gaz d'éclairage au rouge.

Dans n° 8, le cuivre et le fer ont été obtenus en traitant le sulfocyanure de cuivre par le fer métallique (procédé Bower).

Pour chaque expérience on a pris 25 centimètres cubes de solution de sulfocyanure ferreux ; la quantité de sulfocyanure correspondait à 0,8 gr. — 1,5 gr. KCAzS.

Dans la plupart des expériences, une légère pression a été constatée dans les tubes à l'ouverture. Ainsi que je l'ai déterminé ultérieurement, les gaz dégagés étaient combustibles et étaient probablement formés par des hydrocarbures et de l'hydrogène, la combustion ayant fourni de l'eau et de l'anhydride carbonique, Les produits de combustion ne renfermaient pas d'anhydride sulfureux.

Le contenu de chaque tube a été, dans chaque cas, jeté sur un filtre, et le tube a été rincé. Le sulfocyanure non décomposé a été dosé dans la portion filtrée au moyen de l'azotate d'argent. La portion insoluble, renfermant le sulfocyanure transformé, a été décomposée par la soude caustique à chaud.

Dans la solution ainsi obtenue, le ferrocyanure alcalin a été dosé en le transformant en bleu de Prusse, lavant le précipité, le redissolvant dans la lessive de soude, acidifiant et titrant avec du permanganate de potasse. La précipitation sous forme de bleu de Prusse était nécessaire pour obtenir le ferrocyanure exempt de toute trace de sulfocyanure qui fausse le résultat du titrage [1 mol. KCAzS (97) exige 30 pour son oxydation, tandis que la même quantité d'oxygène peut oxyder 6 mol. K^4FeCy^6 (2208)].

Le tableau I montre que, dans la plupart des cas, le sulfocyanure a été transformé presque quantitativement en ferrocyanure.

Employé dans des conditions identiques, le cuivre a agi beaucoup plus lentement que le fer. Il semble qu'il existe, au point de vue de la rapidité d'action, une différence notable entre les résultats fournis par le cuivre préparé par différentes méthodes.

Quelques expériences ont été faites avec de la poudre de zinc. Une décomposition considérable s'est produite à 100°. Une notable pression a été constatée dans les tubes à l'ouverture ; les gaz dégagés possédaient une odeur désagréable qui doit probablement être attribuée à la présence d'amines aromatiques.

II. — *Expériences avec le sulfocyanure de potassium en présence de sels de fer.*

La décomposition du sulfocyanure de fer par le fer métallique ayant donné des résultats très satisfaisants, j'ai institué des expériences en vue de déterminer jusqu'à quel point le sulfocyanure de fer pur pouvait être remplacé par un produit impur, comme celui, par exemple, qui s'obtient en mélangeant du sulfocyanure de potassium avec un sel de fer soluble.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus :

TABLEAU II

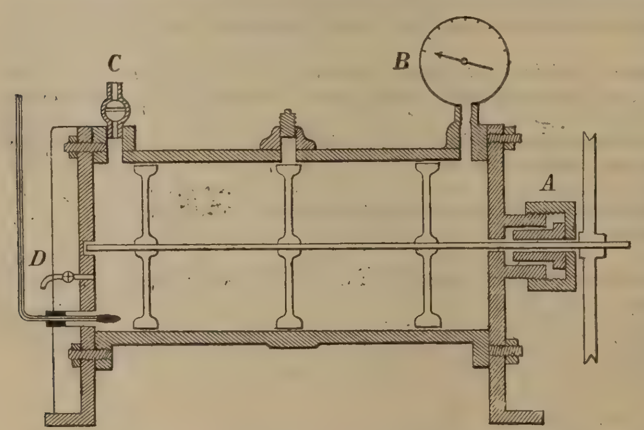
	1	2	3	4	2
Equivalents de métal en fer métallique.	2,5	2,25	3	4	»
Equivalents de métal en fer à l'état de sel	1,05	1,1	1	1,2	»
Durée de la chauffe	2	2	3,5	5,5	16
Température.	160	160	150 à 170	150 à 160	130 à 140
KCAzS non décompose	38,0	22,0	13,0	»	»
KCAzS transformé en ferrocyanure.	52,6	67,5	80,5	95,0	94,5
Perte par différence	9,4	10,5	6,4	5,0	5,5

N° 1. — 2gr,3 KCAzS pur dans 25 c.c. d'eau + 3gr,5 $FeSO^4,7H^2O$ + 5 gr. de fer } en tubes scellés.
N° 2. — 2gr,0 $Ca(CAzS)^2$ — 16 — + 4gr,0 — + 5gr,0 — }
N° 3. — 9gr,33 — — 175 — + 17 gr. de $FeCl^3$ solide (3gr,3 Fe) + 16 gr. de fer } en cylindres de
N° 4. — 9gr,33 — — 175 — + 20 — — (3gr,3 Fe) + 20 — } fer rotatifs.

On voit que les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

A la suite de ces expériences, il a été décidé de faire des essais sur une échelle plus grande et dans des conditions s'approchant davantage de celles qui prévalent dans la fabrication en grand. Ces essais ont été faits en collaboration avec MM. Hawliczek et Clayton.

Nous avons choisi, comme matière première, le sulfocyanure du calcium qui s'obtient directement sur une échelle industrielle, et, pour le décomposer, nous avons employé le chlorure ferreux. La solution de ferrocyanure de calcium employée contenait 400 grammes $Ca(CAzS)^2$ par litre. Le chlorure ferreux a été préparé en faisant dissoudre des rognures de fer dans de l'acide chlorhydrique brut. Dans le travail industriel, les rognures pourraient être remplacées par le sulfure ferreux formé pendant la réaction. La solution était presque saturée et contenait environ 250 grammes Fe à l'état de $FeCl^2$ par litre.



Le fer métallique a été employé soit sous forme de rognures (dont il fallait prendre un excès considérable), soit sous forme de fer spongieux préparé en réduisant de l'oxyde de fer par le gaz d'éclairage.

Les solutions mélangées (environ 1 litre) qui contenaient l'équivalent de 200 grammes environ KCAzS ont été chauffées avec du fer métallique dans un autoclave spécialement construit. Il se composait d'un cylindre horizontal en fonte, muni d'un agitateur encastré dans le caisson (A). Il était en outre muni d'un manomètre (B), d'une ouverture pour le chargement (C), d'un robinet d'écoulement (D) pour prélever des échantillons pendant l'opération, d'une ouverture pour le déchargement et d'un robinet pour diminuer la pression.

Dans la presque totalité des cas, l'opération a été continuée jusqu'à décomposition aussi complète que possible du sulfocyanure, l'agitateur faisant environ quarante révolutions par minute. La température a été maintenue à 135-140°C, et la pression dans l'appareil s'élevait généralement à 50-60 livres par pouce carré.

L'espace de temps nécessaire pour la décomposition du sulfocyanure variait avec la proportion de fer employée pour la réduction. Comme il était à prévoir, plus le fer était finement divisé, plus la réaction était rapide.

Etat du fer	Fer employé en excès sur la quantité théorique	Sulfocyanure décomposé	Temps nécessaire
a) Rognures. . . .	8,00 fois	92,5 %	12 heures
b) Fer réduit . . .	1,55 —	97,5 —	7 —
c) — . . .	5,55 —	94,0 —	5,5 —
d) — . . .	1,70 —	99,0 —	5,5 —
e) — . . .	1,70 —	85,5 —	5,5 —
f) — . . .	1,70 —	99,5 —	5,5 —
g) — . . .	1,70 —	98,0 —	5,5 —

Dans une expérience avec du sulfocyanure cuivreux et sept fois la quantité théorique de fer sous forme de rognure, 90,6 % du sulfocyanure ont été décomposés en neuf heures et demie. Au début, la réaction est assez rapide, mais le taux de décomposition diminue rapidement au fur et à mesure que la

quantité de sulfocyanure en solution décroit et que le fer est transformé en sulfure. Le taux de décomposition à un moment donné de l'opération a été calculé en déterminant le rapport entre le chlorure et le sulfocyanure restés en solution, et comparant ce rapport à celui qui existait au début de l'opération.

Les chlorures restaient solubles pendant toute la durée de l'opération et offraient un terme de comparaison absolument indépendant des changements de volume dans la solution, changements de volume dus à l'élimination des composés solubles et à la perte de vapeur par fuite. La solution à analyser contenait du sulfocyanure de calcium et du chlorure ferreux. La méthode d'analyse adoptée consistait à traiter l'essai (d'ordinaire 5 centimètres cubes), par la soude caustique pour précipiter le fer et, après avoir étendu le tout de manière à avoir 250 centimètres cubes, à doser dans une portion déterminée le chlorure et le sulfocyanure par l'azotate d'argent et, dans une autre portion, le sulfocyanure seul par le permanganate de potasse.

Voici quelques résultats à titre d'exemple :

Expériences	*c*	*d*	*e*	*f*
KCAzS non décomposé	6,0	1,0	14,5	0,50
KCAzS converti en ferocyanure . .	86,0	91,3	81,5	96 75
Perte par différence	8,0	7,7	4,0	2,75

L'ensemble de ces expériences montre que la presque totalité du sulfocyanure peut être décomposée dans les conditions indiquées et que 90 °/₀ du sulfocyanure peuvent sûrement être obtenus à l'état de ferrocyanure.

La perte constatée devait être attribuée à la formation d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque dont la présence a pu être décelée dans les gaz dégagés.

Comme il a déjà été mentionné plus haut, le ferrocyanure produit semble exister à l'état de ferrocyanure ferreux et s'obtient sous forme d'un mélange avec du sulfure ferreux. Le produit de la réaction présente un précipité noir finement divisé. Il est retiré de l'autoclave au moyen d'un puissant jet d'eau, séparé par le filtre-presse et lavé. Lorsqu'on emploie des rognures de fer, la portion non attaquée peut facilement être séparée pendant le lavage et, dans le travail en grand, on ne négligera pas d'effectuer cette séparation.

Le mélange de sulfure et de ferrocyanure de fer est facilement attaqué par les lessives alcalines et alcalino-terreuses ($KHO, NaHO, Ca(HO)^2$) avec formation de ferrocyanure soluble et de sulfure de fer insoluble. D'autre part, en traitant le mélange par l'acide chlorhydrique, le sulfure ferreux entre en solution et le cyanure ferreux reste sous forme d'un précipité bleu pâle. Ce précipité est insoluble dans une solution chaude de carbonate de potasse ; mais sous l'action d'un courant d'air, il se forme du ferrocyanure de potassium.

L'analyse du précipité mélangé a montré qu'il contenait pratiquement deux molécules FeS pour une molécule $Fe(CAz)^2$, à côté de fer métallique.

Après traitement par l'acide chlorhydrique, le rapport $\frac{CAz}{Fe}$ dans le résidu était de $\frac{2,06}{1}$ et $\frac{2,09}{1}$. La composition de ce corps correspondait à la formule $[Fe(CAz)^2]x$, c'est-à-dire au ferrocyanure ferreux. Cette composition était corroborée par l'insolubilité du précipité dans les solutions de carbonates alcalins, dans lesquelles le bleu de Prusse est soluble, et par sa couleur plus pâle.

Comme je l'ai dit plus haut, pour retirer le ferrocyanure à l'état de sel soluble du précipité brut, deux méthodes peuvent être employées. On peut enlever le ferrocyanure en épuisant le précipité par une lessive alcaline qui n'attaque pas le sulfure de fer ; on peut aussi traiter le précipité par l'acide chlorhydrique qui dissout le sulfure de fer sans attaquer le ferrocyanure.

La question se présente de savoir laquelle des deux méthodes est la meilleure.

Les expériences instituées sur une petite échelle ont montré que les deux méthodes fournissent le même rendement en ferrocyanure de potassium. Dans ces expériences, qui avaient pour principal objet l'extraction de ferrocyanure, le traitement par les alcalis caustiques a été essayé en premier lieu. Ici, une difficulté inattendue a surgi. Pour épuiser complètement le ferrocyanure, il fallait employer un grand excès d'alcali, vu qu'une partie de l'alcali était rendue insoluble et était perdue pour l'opération. La perte s'élevait à 12 °/₀ environ et était due à la formation de composés insolubles aux dépens du sulfure de fer et de l'alcali.

Le fait qu'une perte se produit lorsqu'on chauffe des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins avec le sulfure de fer a déjà été signalé par Zahorsky et Thomasson. Les analyses ont montré qu'un équivalent de potasse caustique, de soude caustique ou de carbonate de soude était fixé par trois ou quatre équivalents de monosulfure de fer en présence. La perte que nous avons constatée dans nos expériences avec des produits purs a atteint 22 °/₀ NaHO.

Il est évident qu'une perte aussi considérable est de nature à rendre le procédé d'extraction par les alcalis caustiques très peu pratique. C'est en raison de cette difficulté que nous avons eu recours à l'autre procédé qui consiste à éliminer le sulfure ferreux par l'acide chlorhydrique.

Ce procédé est très efficace. Mais la complète élimination du sulfure ferreux a pour résultat la formation d'un excès de chlorure ferreux par rapport à la quantité qui peut être utilisée pour la transformation du cyanure

$$2KCAzS + FeCl^2 + 2Fe = 2KCl + 2Fe(CAz)^2 + 2FeS$$
$$4HCl + 2FeS = 2H^2S + 2FeCl^2$$

Il en résulte qu'une certaine perte de matériaux se produit quelle que soit la méthode d'extraction adoptée. Toutefois, la perte d'acide chlorhydrique pèse beaucoup moins sur le procédé que la perte de potasse caustique.

Pour rendre la perte moins coûteuse, nous avons cherché à employer pour l'extraction du ferrocyanure un alcali moins cher que la potasse caustique.

Le ferrocyanure ainsi obtenu devait ensuite être transformé en ferrocyanure de potassium par double décomposition ou être utilisé tel quel.

Les solutions de ferrocyanure obtenues ont été filtrées et abandonnées à la cristallisation.

J'ai été particulièrement frappé par la grande facilité avec laquelle les solutions de ferrocyanure de sodium cristallisaient, de même que par la beauté des cristaux. Ce résultat était tout à fait contraire à mes prévisions.

D'après le *Dictionnaire de Watt*, le ferrocyanure de sodium cristallise beaucoup plus difficilement que le sel potassique correspondant. Il me semble que c'est l'inverse qui est vrai. Mais, tandis que le ferrocyanure de potassium ne se décompose pas à l'ébullition, le ferrocyanure de sodium laisse déposer une petite quantité d'hydrate ferrique et dégage de l'acide cyanhydrique.

Les extraits obtenus au moyen de la soude caustique ont laissé déposer, au bout de quelques heures, des cristaux longs de 1 pouce et demi et larges de un quart de pouce. Dans une expérience, 79,5 % du ferrocyanure en présence ont été obtenus sous forme de ces cristaux, et la liqueur-mère en a fourni encore 14 %.

A côté des cristaux prismatiques, il se forme des cristaux rhomboédriques plus petits. Ces cristaux semblent se former lorsque la cristallisation est lente. Une cristallisation rapide aboutit à la formation de longs prismes et d'aiguilles.

Les deux formes semblent appartenir au même système. Elles possèdent exactement la même composition. Cette composition diffère de celle donnée par le *Dictionnaire de Watt*. J'y reviendrai dans un autre mémoire.

En résumé, les solutions de sulfocyanure de fer peuvent être complètement décomposées par l'échauffement sous pression à 140-150°C. avec un métal tel que le fer ou le cuivre. Comme produit, on obtient le sulfure du métal employé et un cyanure de fer insoluble contenant pratiquement la totalité du cyanogène du sulfocyanure de fer employé. Ce cyanure est décomposé par les alcalis caustiques avec formation de ferrocyanures alcalins.

Il n'est pas nécessaire d'employer des solutions de sulfocyanure de fer pur : une solution de sulfocyanure de calcium en présence d'un sel de fer soluble en excès donne les mêmes résultats.

En terminant, je crois intéressant de relater une tentative d'obtenir directement du cyanure de fer en faisant chauffer à 140-160° du fer métallique ou de l'hydrate ferrique avec du sulfure de carbone et de l'ammoniaque. Dans trois expériences, j'ai obtenu des rendements qui constituaient 25, 26 et 28 % du sulfure de carbone employé. La réaction a fourni un produit sale qui n'a pas été examiné. Il est probable qu'il renfermait, à côté du sulfocyanure, des formiates et du trithiométhylène.

Composition et solubilité du ferrocyanure de sodium.

Par **M. James T. Conroy**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1898, p. 103).

Comme je l'ai mentionné dans le précédent mémoire, la composition des cristaux de ferrocyanure de sodium, obtenus dans mes expériences, différait de celle attribuée à ce composé par le *Dictionnaire de Watt*. Dans celui-ci il est dit que le sel cristallise avec 12 molécules d'eau. Le produit que j'ai obtenu ne renfermait que 10 molécules d'eau.

En compulsant les traités les plus connus, j'ai acquis la certitude que la formule $Na^4FeCy^6.12H^2O$ était la plus généralement adoptée. Morley et Muir la donnent dans la nouvelle édition du *Dictionnaire de Watt*, mais ils mentionnent aussi la formule $Na^4FeCy^6,9H^2O$ (Weith). Les deux formules sont mentionnées dans le *Dictionnaire des solubilités*, de Comey, en outre de la formule $Na^4FeCy^6,10H^2O$ (Pebal).

Etant donnée cette divergence d'opinions, j'ai cru utile de déterminer à nouveau l'eau de cristallisation du ferrocyanure de sodium de différentes provenances. Voici les résultats obtenus :

EAU DE CRISTALLISATION DU FERROCYANURE DE SODIUM

Provenance	Poids employé	Température de dessication	Perte H^2O
	grammes		%
I Préparation personnelle	20	110°C	38,00
II — —	2	—	37,30
III Cristaux prismatiques	2	—	37,28
III Cristaux rhombiques	2	—	35,97
Sel pur du commerce	250	—	37,20
— —	2	—	36,23
		210°	36,68
— — (recristallisé)	2	110°	36,45
		210°	37,32
Moyenne			36,94
Théorie : $Na^4FeCy^6,10H^2O$			37,20
» $Na^4FeCy^6, 9H^2O$			34,75
» $Na^4FeCy^6,12H^2O$			41,50

L'analyse du résidu après dessiccation a montré qu'il renfermait 99,5 °/₀ de ferrocyanure de sodium anhydre. Ces résultats montrent que la formule $Na^4FeCy^6,10H^2O$ donnée par Pebal est la seule correcte.

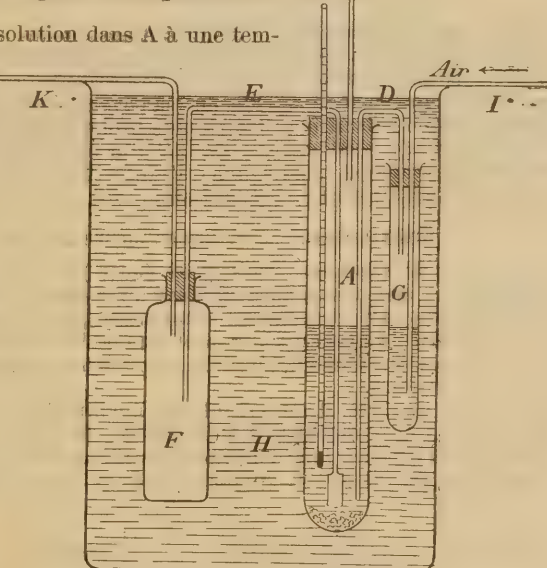
Solubilité du ferrocyanure de sodium

Le *Dictionnaire des solubilités* de Comey donne les valeurs suivantes pour la solubilité du ferrocyanure de sodium dans l'eau :

1 partie $Na^4FeCy^6,12H^2O$ exige	4 parties et demie d'eau	à 12°
22 — —	100 — —	à 15°5

Il m'a paru intéressant de dresser la courbe de solubilité entre la température ordinaire et 100°.

L'appareil employé était construit de telle sorte que le sel pouvait être dissous à la température voulue et que des portions de la solution pouvaient être prélevées pour l'analyse sans que la température en fût modifiée. La figure suivante représente cet appareil.



La large éprouvette A contenant le sel à dissoudre est munie d'un bouchon de caoutchouc percé de quatre trous. Le premier livre passage au thermomètre B, le deuxième au tube de dégagement C, le troisième au tube D amenant l'air pour agiter la solution et le quatrième au tube E, muni à son extrémité inférieure d'un entonnoir et servant à amener la solutiou saturée dans le vase collecteur F. Le tube E glisse à frottement doux dans le bouchon de l'éprouvette A, et l'entonnoir n'est plongé dans le liquide que quand il s'agit de prélever un essai. Le tout est placé au bain-marie H. Pendant l'opération, l'air entre par I et, après avoir traversé le tube G contenant de l'eau (ce dispositif est nécessaire pour compenser l'évaporation de l'eau dans A), se rend dans A et s'échappe par C.

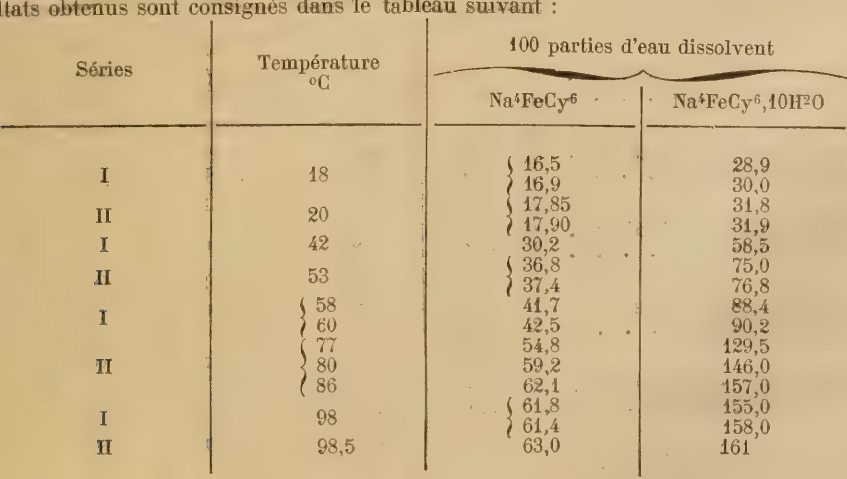
Après avoir agité pendant un certain temps la solution dans A à une température constante, on descend le tube à entonnoir E dans la solution et onarrête le courant d'air. En aspirant et soufflant alternativement dans K, on lave l'entonnoir dans la solution saturée et, lorsque la température redevient constante, on amène une portion de la solution dans le vase F.

La solution est pesée, évaporée à siccité et le résidu est séché à 110° jusqu'à poids constant dans une capsule de platine et pesé. Dans quelques cas, le résultat a été vérifié par un titrage au permanganate de potasse. La différence de poids représente la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sel anhydre.

Dans la presque totalité des déterminations, on a continué d'agiter la solution pendant quelque temps après le prélèvement de la première portion et, finalement, on a prélevé un nouvel essai. Celui-ci servait à contrôler la première détermination.

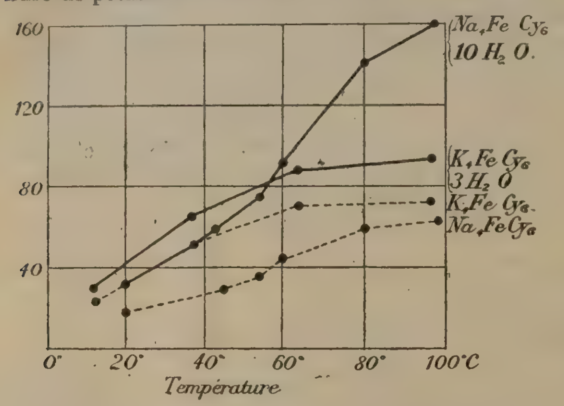
En ce qui concerne la température, deux séries d'observations ont été faites : I. Température du bain-marie. II. Température à l'intérieur de la solution de ferrocyanure.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :



Séries	Température °C	100 parties d'eau dissolvent Na^4FeCy^6	100 parties d'eau dissolvent $Na^4FeCy^6,10H^2O$
I	18	16,5	28,9
		16,9	30,0
II	20	17,85	31,8
		17,90	31,9
I	42	30,2	58,5
II	53	36,8	75,0
		37,4	76,8
I	58	41,7	88,4
	60	42,5	90,2
II	77	54,8	129,5
	80	59,2	146,0
	86	62,1	157,0
I	98	61,8	155,0
		61,4	158,0
II	98,5	63,0	161

Le diagramme suivant montre les solubilités comparées du ferrocyanure de sodium et du ferrocyanure de potassium.



Dans un travail sur les ferrocyanures, Wyrouboff affirme que le sel sodique, qui est moins soluble que le sel potassique, peut être préparé en décomposant ce dernier par n'importe quel sel sodique soluble. Le diagramme ci-contre montre qu'au-dessous de 54°C., le sel sodique est moins soluble que le sel potassique, mais qu'au-dessus de cette température, c'est le sel sodique qui est le plus soluble.

Il paraît que la seconde partie de l'assertion de Wyrouboff n'est pas plus exacte que la première. La courbe de solubilité nous indique la concentration à laquelle le ferrocyanure de sodium commence à cristalliser de sa solution aqueuse. Il ne s'ensuit pas du tout que la cristallisation commencera à la même concentration lorsque le dissolvant n'est pas de l'eau pure, mais une solution d'un sel autre que le ferrocyanure de sodium. En présence de sels potassiques, ce sel peut ne pas cristalliser du tout.

Cristallisation des ferrocyanures alcalins en présence de carbonates alcalins

I. 60 grammes (0,87 équiv.) K^2CO^3 ont été dissous dans 60 centimètres cubes d'eau chaude et la solution a été ajoutée à 50 grammes (0,41 équiv.) $Na^4FeCy^6,10H^2O$ dissous dans 50 centimètres cubes d'eau. Par le refroidissement, des cristaux de ferrocyanure de potassium ont commencé à se déposer et, au bout de quelques heures, 86 $^0/_0$ du ferrocyanure en présence ont été obtenus à l'état de ferrocyanure de potassium. Au bout d'un temps plus prolongé, ce nombre s'est élevé à 93 $^0/_0$.

II. 50 grammes (0,94 équiv.) Na^2CO^3 ont été dissous dans 150 centimètres cubes d'eau chaude et ajoutés à 50 grammes (0,47 équiv.), $K^4FeCy^6,3H^2O$ dissous dans 100 centimètres cubes d'eau chaude. Il ne s'est pas produit de cristallisation tant que le volume du liquide n'a pas été réduit de moitié.

Cristallisation des ferrocyanures alcalins en présence de chlorures alcalins

I. — Avec 60 grammes NaCl (1,02 équiv.) et 50 grammes $K^4FeCy^6,3H^2O$ (0,47 équiv.), on a pu obtenir 91 $^0/_0$ du ferrocyanure employé à l'état de $Na^4FeCy^6,10H^2O$.

II. — D'autre part, avec une solution mélangée contenant 60 grammes KCl (0,8 équiv.) et 50 grammes $Na^4FeCy^6,10H^2O$ (0,41 équiv.), on a obtenu 60 $^0/_0$ du ferrocyanure à l'état de sel potassique. Une nouvelle cristallisation a donné un mélange de ferrocyanures de potassium et de sodium et de chlorures des mêmes métaux.

Ici, encore une fois, il est possible, en modifiant les conditions des expériences, de transformer, au moyen de chlorures alcalins, le ferrocyanure de sodium en ferrocyanure de potassium et *vice versa*. Cependant, la réaction tend toujours vers la formation du sel sodique.

Le tableau suivant donne l'explication de ce phénomène.

Nombre d'analyses	Sels employés	Températ.	Solubilité des sels en solution pure (gr. de sel dans 100gr H^2O)		Solubilité des sels en solution pure (gr. de sel dans 100gr H^2O)	
			Na^2CO^3	K^4FeCy^6	Na^2CO^3	K^4FeCy^6
8	Ferrocyanure de potassium	22°	29,9	26,7	23,8	21,85
4	Carbonate de soude	97°	42,0	27,5	45,5	71,00
			Na^2CO^3	Na^4FeCy^6	Na^2CO^3	Na^4FeCy^6
1	Ferrocyanure de potassium	22°	22,6	6,5	23.8	19
3	Carbonate de soude	95°	29,8	36,8	45,6	62
				K^4FeCy^6		
	Ferrocyanure de potassium / Carbonate de potasse	20°	»	0,0	»	»
			NaCl	K^4FeCy^6	NaCl	K^4FeCy^6
3	Ferrocyanure de potassium	20°	26,6	17,8	36,0	21,0
2	Chlorure de sodium	93°	27,4	35,5	39,4	62,0
			KCl	K^4FeCy^6	KCl	K^4FeCy^6
2	Ferrocyanure de potassium	21°	27,2	4,2	35,0	21,0
1	Chlorure de potassium	99°	39,6	17,0	56,0	»
			NaCl	Na^4FeCy^6	NaCl	Na^4FeCy^6
2	Ferrocyanure de sodium	21°	29,0	5,8	36,0	18
1	Chlorure de sodium	90°	24,7	21,3	39,0	61

Les valeurs données dans ce tableau représentent la moyenne des analyses dont le nombre est indiqué dans la première colonne.

Avec un mélange de ferrocyanure de potassium et de carbonate de soude, les mêmes résultats ont été obtenus à une température moins élevée (22° C.), à savoir : 1° en agitant du ferrocyanure anhydre avec du carbonate de soude au sein d'une solution de carbonate de soude; 2° en agitant du ferrocyanure de potassium anhydre avec du carbonate de soude au sein d'une solution de ferrocyanure de potassium ; 3° en agitant 1 équiv. de ferrocyanure de sodium avec 1 équiv. de carbonate de potasse dans de l'eau ; et 4° en ajoutant 1 équiv. de carbonate de soude au mélange n° 3 et agitant.

Les nombres qui correspondent à la température de 97° ont été obtenus en faisant dissoudre du ferrocyanure de potassium dans une solution de carbonate de soude.

Dans les mélanges de chlorures et de ferrocyanures de mêmes métaux, les valeurs indiquées pour la solubilité du ferrocyanure à 20° sont probablement un peu au-dessus de la vérité. Ce résultat est dû à la méthode d'analyse employée. Le ferrocyanure a été dosé à l'aide d'une solution demi-normale de permanganate de potasse. Comme dans quelques cas, la quantité de permanganate employée n'excédait pas 0,2 cc., la moindre erreur de dosage fait une grande différence dans les quantités relatives de ferrocyanure trouvé.

A la température ordinaire, le ferrocyanure de potassium est très légèrement soluble dans une solution saturée de chlorure de potassium et le ferrocyanure de sodium est très légèrement soluble dans une solution saturée de chlorure de sodium.

De même, dans les mélanges de ferrocyanures et de carbonates, chaque ferrocyanure est très peu soluble dans la solution de carbonate de même métal. Le tableau ci-dessus le montre très clairement en ce qui concerne le ferrocyanure de sodium dans une solution de carbonate de soude.

Quant aux mélanges de ferrocyanure de potassium et de carbonate de soude, Hetherington a montré que celui-là est pratiquement insoluble en présence de celui-ci.

Revenant aux expériences sur la convertibilité réciproque des ferrocyanures de sodium et de potassium, nous trouvons que ce qui décide pratiquement du résultat, c'est la solubilité du ferrocyanure voulu en présence du sel auquel il emprunte le métal. Ainsi, lorsqu'il s'agit de transformer le ferrocyanure de potassium en ferrocyanure de sodium au moyen de chlorure de sodium, l'addition d'une petite quantité de ce dernier sel donne une solution dans laquelle quatre sels existent simultanément : ce sont les chlorures et les ferrocyanures des deux métaux. Une nouvelle addition de chlorure de sodium tend à augmenter la quantité de ferrocyanure de sodium en solution, en même temps qu'elle diminue la solubilité de ce sel, ce qui a pour effet de précipiter une certaine quantité de ferrocyanure de sodium. La réaction peut procéder ainsi jusqu'à ce que 90 % du ferrocyanure de potassium se soient convertis un ferrocyanure de sodium.

Les autres transformations s'expliquent de la même manière.

Tous ces développements peuvent paraître longs et peu nécessaires.

Je les donne cependant parce qu'ils m'ont été suggérés par l'étude des solubilités des sels mélangés. Il est certain que la convertibilité d'un sel dans l'autre ne peut être déduite de leurs solubilités respectives. Pour avoir un point de repère sérieux, il faut étudier la solubilité des produits de chaque combinaison possible dans tout système particulier.

Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré.

Par **M. J. R. Carulla**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897, p. 980).

I

Dans la fabrication du sulfate d'ammoniaque avec l'ammoniaque provenant des usines à gaz, et dans nombre d'autres opérations chimiques, il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. Il n'est pas permis de laisser s'échapper ce gaz dans l'atmosphère à moins de le brûler préalablement et de diluer considérablement les produits de combustion de manière à ne pas dépasser la limite d'acidité tolérée par l'*Alcali Works Regulation Act*.

Différentes méthodes ont été proposées de temps à autre pour se débarrasser de ce gaz et utiliser le soufre qu'il contient. L'un des premiers procédés consistait à brûler l'hydrogène sulfuré dans l'air et à envoyer les produits de combustion dans les chambres à acide sulfurique.

Il est facile de voir que 33 % de l'air employé forment de la vapeur d'eau avec l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré et, par conséquent, une quantité correspondante d'azote entre dans les chambres de plomb et diminue sans aucun profit leur espace utile. L'azote et l'acide carbonique du gaz réduisent tellement le rendement en acide sulfurique des chambres, que le procédé est loin d'être rémunérateur. En outre, les usines qui produisent de l'hydrogène sulfuré n'ont pas toujours à leur disposition des chambres de plomb. Ce sont sans doute ces considérations qui ont conduit M. Claus à imaginer son ingénieux four pour la récupération du soufre à l'état libre (Brevet anglais n° 3608, juillet 29, 1882).

Quiconque a vu les résultats splendides obtenus avec le four Claus, surtout par l'*United Akali C°*, à Widnes, ne saurait plus douter de son efficacité. Ce n'est donc pas sans quelque hésitation que l'auteur se décide de proposer un procédé qui, sans aspirer à remplacer le procédé Claus, peut, dans certaines conditions, donner des résultats très avantageux.

Mon procédé consiste à brûler l'hydrogène sulfuré dans une atmosphère saturée d'anhydride sulfureux, ce qui permet d'obtenir, avec la même quantité d'hydrogène sulfuré, 50 % de soufre de plus en comparaison du procédé Claus :

$$2H^2S + SO^2 = 2H^2O + 3S.$$

Laissant de côté les réactions intermédiaires et tenant compte seulement de ce qui entre et de ce qui sort du four Claus, les opérations qui y sont effectuées peuvent être représentées par l'équation suivante :

$$2H^2S + 2O = 2H^2O + 2S.$$

La combustion de l'hydrogène sulfuré par mon procédé peut être opérée dans un four à pyrite en réglant convenablement l'arrivée de l'air. On peut encore construire une chambre de combustion dans laquelle les deux gaz se rendent par des conduites différentes.

Le soufre qui se sublime peut être recueilli dans des chambres en maçonnerie comme dans le four Claus. Mais dans mes chambres, la quantité d'eau condensée est beaucoup moins grande par rapport à la quantité de soufre récupéré.

II

J'ai écrit la note ci-dessus en 1893, après avoir obtenu une garantie provisoire pour des perfectionnements dans la fabrication du soufre (Br. anglais n° 15.424, août 1893).

Il est peut-être intéressant de montrer comment je suis arrivé à concevoir mon procédé.

A l'usine où je travaillais, l'hydrogène sulfuré venant des saturateurs de sulfate d'ammoniaque, était d'ordinaire brûlé dans un four à pyrite du vieux modèle, avec long foyer. La conversion de H^2S en SO^2 allait très bien et n'amenait pas de difficultés dans les chambres de plomb. Il a été décidé de remplacer le vieux four à pyrite par un modèle plus récent, tout en continuant de brûler l'hydrogène sulfuré dans le four. Le tuyau qui amenait ce gaz traversait la façade du four à distance égale de la couche de pyrite et de la voûte du four. Chaque fois qu'on ouvrait le four, on constatait invariablement la présence de dépôts de soufre. On a cherché à remédier à cet inconvénient en augmentant l'arrivée de l'air, et on n'y est arrivé qu'après de longs efforts.

En cherchant à se rendre compte de la cause de la production de soufre, je suis arrivé à la conclusion que lorsqu'il y a manque d'air, la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux a lieu suivant l'équation donnée plus haut. En outre, voyant l'excellente qualité du soufre ainsi produit, j'ai pensé que ce procédé accidentel pouvait apporter un sérieux perfectionnement au procédé Claus.

On me demandera naturellement pourquoi ce procédé n'a pas été breveté. La raison en est très simple. La réaction ne pouvant être brevetée, j'avais l'intention d'encadrer la réaction dans un perfectionnement d'appareils. En attendant le moment de faire les expériences nécessaires, j'ai appris que Brock et Hurter ont pris un brevet (Br. anglais n° 13844, juin 1896) pour un procédé qui était pratiquement le même que j'avais imaginé. J'écris ces lignes, non pas pour soulever une question de priorité, mais simplement pour faire ressortir l'importance de ce procédé.

Il faut croire que Brock et Hurter ont basé leur demande de brevet sur un perfectionnement dans les appareils, bien que, d'après les analyses publiées de leur brevet, il semble qu'ils s'appuient sur la réaction entre les deux gaz (H^2S et SO^2) en question.

Composition de la soude caustique commerciale.

Par **M. Konrad W. Jurisch.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, 1898, p. 174).

On a cherché à expliquer la teinte grisâtre que présente la portion centrale des blocs de soude caustique livrés au commerce. Lunge avait déjà étudié la question (*Sodaindustrie*, 1894, p. 690). Je suis aujourd'hui en mesure de fournir quelques résultats analytiques à ce sujet.

La fabrication de la soude caustique, en partant de la soude Solvay, présente certaines difficultés bien connues. Le carbonate de soude obtenu par le procédé à l'ammoniaque fournirait en effet, par caustification, un produit beaucoup plus pur que la soude caustique Leblanc. Et comme le prix de vente est le même, il est naturel que l'on cherche à réduire ce titre d'une façon quelconque afin de réaliser une économie sur la fabrication. Cette réduction de titre s'obtient en général par addition de sel marin. De plus, on prend soin de ne pas pousser la caustification jusqu'au bout, de manière à augmenter le rendement des appareils et réduire leur usure. Enfin, contrairement à la pratique ordinaire, on ne sépare pas les sels alcalins que peut contenir la lessive, et, dans ce but, on ne la laisse pas refroidir. Je rappelle qu'il est presque toujours nécessaire d'ajouter un peu de soufre à la soude fondue pour détruire la couleur verte que lui communique le manganate de soude. Le manganèse provient de la chaux employée à la caustification, et, pour ma part, je n'ai jamais pu trouver un échantillon de chaux qui n'en contînt pas.

En résumé, les points principaux qui différencient la fabrication de la soude caustique par le procédé Solvay sont les suivants :

1. Caustification incomplète.
2. Conduite de l'opération sans refroidir la lessive, c'est-à-dire sans séparer les sels alcalins.
3. Addition de soufre, ayant pour conséquence la formation de sulfate de soude.
4. Addition de sel marin pour réduire le titre de la soude caustique.

Il fallait rappeler ces conditions avant d'indiquer les résultats analytiques que j'ai obtenus.

J'ai opéré sur un fût de soude caustique sortant d'une fabrique de Bohème. Le bloc était d'un blanc très pur. La portion centrale était grise, et, dans cette portion, on distinguait très nettement des taches isolées présentant les colorations suivantes : jaunâtre, rose chair, gris clair et vert bleuâtre. J'ai fait deux analyses sur des échantillons prélevés dans la partie extérieure (I) et dans la portion centrale (I *a*). Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

Le chlorure de sodium a été déterminé par un titrage de chlore. Le chlorure de potassium a été titré au même temps et compté comme chlorure de sodium.

Ces analyses suffisent à montrer qu'il s'agissait d'une soude caustique obtenue en partant de soude à l'ammoniaque et que, pendant la fabrication, la lessive ne s'était pas trouvée en contact avec des tuyau-

teries ou des récipients en cuivre. La portion centrale est caractérisée par ce fait que la proportion d'impuretés y est dix fois plus considérable que dans la partie extérieure.

Mon deuxième essai a porté sur une soude caustique provenant d'une fabrique autrichienne. Cette fois, le bloc retiré du cylindre en fer, présentait une coloration rose chair. La portion centrale avait la même teinte que dans le cas précédent ; mais les taches foncées y étaient plus nombreuses.

La portion extérieure a fourni une solution jaunâtre. Sa composition est donnée dans la colonne II (tableau II). Pour l'analyse de la portion centrale (II *a*) je n'ai prélevé que les parties les plus foncées.

TABLEAU I

	I	I*a*
HNaO	86,740 °/₀	86,240 °/₀
Na^2CO^3	6,157 —	5,874 —
Na^4SiO^4	0,818 —	1,229 —
NaCl	3,979 —	3,804 —
Na^2SO^4	2,747 —	2,522 —
Na^2SO^3	0,034 —	0,019 —
$Na^2S^2O^3$	0,000 —	traces —
Na^2S	0,081 —	0,081 —
Fe^2O^3	0,002 —	0,023 —
Al^2O^3	0,001 —	0,056 —
Mn^2O^3	0,004 —	0,006 —
CaO	0,005 —	0,093 —
MgO	0,002 —	0,011 —
KCl	non dosé	non dosé
	100,490 p. 100	99,838 p. 100
	p. 100	p. 100
Titre de l'hydrate de soude	114,040 Na^2CO^3	114,750 Na^2CO^3
Titre du carbonate et du silicate	7,100 —	7,290 —
	122,040 Na^2CO^3	122,040 Na^2CO^3
	p. 100	p. 100
Titre du silicate seul	0,943 Na^2CO^3	1,416 Na^2CO^3
Silice	0,267 SiO^2	0,401 SiO^2
Sulfate total (après oxydation)	2.789 Ma^2SO^4	2,545 Na^2SO^4
Impuretés	0,014	0,150

TABLEAU II

	II	II*a*
HNaO	84,220 °/₀	84,174 °/₀
Na^2CO^3	8,353 —	6,807 —
Na^4SiO^4	0,831 —	1,669 —
NaCl	4,692 —	4,456 —
Na^2SO^4	3,481 —	2,900 —
Na^2SO^3	0,003 —	0,001 —
$Na^2S^2O^3$	0,002 —	0,001 —
Na^2S	0,000 —	0,000 —
Fe^2O^3	0,002 —	0,016 —
Al^2O^3	0,008 —	0,018 —
Mn^2O^3	0,007 —	0,017 —
CaO	0,013 —	0,174 —
MgO	0,006 —	0,006 —
CuO	—	0,007 —
KCl	non dosé	non dosé
	101,518 p. 100	100,246 p. 100
	p. 100	p. 100
Titre de l'hydrate de soude	111,590 Na^2CO^3	111,530 N^2CO^3
Titre du carbonate et du silicate	9,310 —	8,730 —
Titre alcalimétrique	120,900 Na^2CO^3	120,260 Na^2CO^3
	p. 100	p. 100
Titre du silicate seul	0,957 Na^2CO^3	1,923 Na^2CO^3
Silice	0,271 SiO^2	0,544 SiO^2
Sulfate total (après oxydation)	3,388 Na^2SO^4	2,903 Na^2SO^4
Impuretés	0,036	0,238

Comme dans le cas précédent, le chlorure de sodium a été déterminé par un titrage chlorométrique. Le chlorure de potassium a été titré en même temps et compté comme chlorure de sodium.

L'oxyde de cuivre provient de l'appareil Robert.

Dans les deux cas, on peut constater que les impuretés s'accumulent dans la partie centrale du bloc de soude.

Sur l'analyse et la composition des eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Par **M. Konrad W. Jurisch.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 273).

Pour l'analyse complète des eaux résiduelles de distillation obtenues dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, j'emploie la méthode suivante.

A. On titre 25 centimètres cubes de l'échantillon à l'acide chlorhydrique normal (1 centimètre cube = 0,0365 gr. HCl). Pour faire passer la totalité du carbonate de chaux en solution, il est indispensable de chauffer la liqueur. Comme indicateur, on emploie la teinture de tournesol. Le nombre de centimètres cubes d'acide employés (A) calculé pour 100 centimètres cubes de solution, correspond à la neutralisation de la chaux caustique, du carbonate de chaux et de l'ammoniaque libre.

B. A 100 centimètres cubes d'eau résiduelle, on ajoute de l'eau froide et environ 35 grammes de sel ammoniac, on agite et on complète le volume à 1 litre. On filtre 500 centimètres cubes de cette solution et l'on titre à l'acide chlorhydrique normal. On détermine ainsi la proportion de chaux caustique CaO^2H^2 et d'ammoniaque correspondant à 50 centimètres cubes de la solution primitive. Si l'on a employé B centimètres cubes pour ce titrage, la différence (A — B) correspond au carbonate de chaux.

C. Du même litre de solution, préparé comme je viens de l'indiquer, on prélève 100 centimètres cubes (correspondant à 10 centimètres cubes de la solution primitive) que l'on filtre. On fait bouillir avec du carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que la vapeur dégagée soit absolument exempte d'ammoniaque. On filtre le précipité d'arragonite, et l'on titre la solution claire à l'acide chlorhydrique normal. On en déduit la proportion de chlorure de calcium qui se compose de deux parties : 1° chlorure de calcium primitivement contenu dans l'eau résiduelle ; 2° chlorure de calcium formé par l'action de B centimètres cubes d'acide chlorhydrique sur l'hydrate de chaux contenu dans l'eau résiduelle. Soit C le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique correspondant à ce titrage (calculé pour 100 centimètres cubes de la solution primitive).

D. On distille 100 centimètres cubes de l'eau résiduelle avec de la soude caustique, et l'on recueille l'ammoniaque dans 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. Un second titrage de cet acide donne un nombre D de centimètres cubes correspondant à l'ammoniaque totale. La différence (B — D) permet de calculer la proportion de chaux caustique dans l'échantillon primitif.

E. On étend 10 centimètres cubes d'eau résiduelle à 100 centimètres cubes. On prélève 10 centimètres cubes de la nouvelle solution (correspondant à 1 centimètre cube de la solution primitive et l'on titre avec une solution décinormale de nitrate d'argent (1 centimètre cube = 0,00355 gr. Cl) en employant comme indicateur le chromate de potasse. On obtient ainsi le chlore total, aussi bien à l'état de chlorure de calcium qu'à l'état de chlorure de sodium (Il est à noter que l'eau résiduelle ne peut contenir de chlorure d'ammonium en présence d'hydrate de chaux libre). Si l'on a employé E centimètres cubes de solution d'argent, on peut calculer, au moyen des facteurs C et E, la proportion de chlorure de sodium.

Voici un exemple d'analyse.

			grammes
H^2CaO^2	=	(B — D)	0,037
$CaCO^3$	=	(A — B)	0,050
AzH^3		D	0,017
AzH^4Cl	=		0,000
$CaCl^2$	=	C — B + D	0,0555
NaCl	=	[E — 10 (C — B + D)]	0,00585

Il est évident que l'on peut précipiter l'arragonite (C) par tout autre moyen que celui indiqué.

Dans le cas où l'on aurait affaire à un échantillon spécial, exempt d'hydrate de chaux libre et contenant du chlorure d'ammonium, l'essai B ne donnerait que l'ammoniaque libre AzH^3.

Pour l'essai D. dans le même cas, on recueillera l'ammoniaque dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal, au lieu de 10. Le titrage donnera alors l'ammoniaque libre et celle correspondant au chlorure d'ammonium.

De même, l'essai E donnera le chlore à l'état de chlorure de calcium, de sodium et d'ammonium.

Voici un type de ce genre d'analyse :

			grammes
H^2CaO^2	=		0,000
$CaCO^3$	=	(A — B)	0,050
AzH^3	=	B	0,017
AzH^4Cl	=	(D — B)	0,0535
$CaCl^2$	=	C	0,0555
NaCl	=	$\left(\frac{E}{10} - C - D + B\right)$	0,0585

Pour savoir combien d'équivalents de chaux on a employé pour décomposer une quantité donnée de sels ammoniacaux (chlorure d'ammonium) en supposant que l'eau résiduelle ne contienne plus d'ammoniaque combinée, on a la proportion :

$$\frac{(C - B + D)}{C} = \frac{1}{x};$$

d'où

$$x = \frac{C}{C - B + D} \text{ équivalents.}$$

Si l'eau résiduelle contient encore du chlorure d'ammonium, la formule devient :

$$\frac{C + D - B}{C} = \frac{1}{x};$$

$$x = \frac{C}{C + D - B} \text{ équivalents.}$$

Pour donner une idée de la valeur des nombres A, B, C, D et E, je donnerai les résultats fournis par douze échantillons, prélevés dans la même journée à la sortie d'une colonne de distillation du système Mond.

	9 h.	9 h. 30	10 h.	10 h. 30	11 h.	11 h. 30	12 h.	12 h. 30	4 h.	4 h. 30	5 h.	5 h. 30	Moyenne
A	71,9	91,7	98,8	125,4	35,5	48,8	131,4	22,4	41,2	120	195,6	79,8	88,51
B	34,7	40,8	70,43	99,81	15,4	24,4	108,22	11,7	10,4	100,4	164,51	58,21	61,58
C	114,0	105,93	161,81	180,28	135,28	147,99	176,99	103,4	110,0	182,93	192,97	153,6	147,09
D	0,52	0,36	0,42	0,33	0,72	0,81	0,23	25,0	9,4	0,42	0,4	0,6	3,27
E	2585	1470	2110	1610	2570	2500	1435	2560	2385	1720	640	2000	1983,75
(C+D−B)	79,82	65,49	91,8	80,8	120,4	124,4	69,0	161,8	109,0	83,0	28,8	96,0	88,78

Sur les eaux résiduelles des fabriques de soude à l'ammoniaque.

Par **M. Konrad W. Jurisch.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 130).

J'ai déjà eu l'occasion [1] de donner la composition de deux eaux résiduelles provenant de fabriques de soude à l'ammoniaque. Outre que ces deux échantillons étaient les seuls que j'avais pu me procurer, il s'est trouvé qu'ils représentaient assez bien les compositions extrêmes de ce genre de produit. Mes analyses ont été contestées par Schreib et Lunge ; mais, à cette époque, j'étais tenu à la plus grande discrétion sur le fonctionnement des fabriques Solvay. Je suis à même aujourd'hui de compléter mes premières informations.

A. — Eaux résiduelles très concentrées.

Dans le système Mallet-Boulouvard, le bicarbonate de soude est lavé non pas à l'eau pure, mais avec une solution concentrée de bicarbonate (ou de sesquicarbonate), en sorte que la liqueur filtrée obtenue est moins diluée que dans les autres systèmes. De plus, dans l'appareil Mallet, la distillation de la liqueur filtrée se fait par serpentin de vapeur. D'une part, cette liqueur n'est donc diluée que de l'eau contenue dans le lait de chaux, et, d'autre part, elle est concentrée par évaporation. Dans ces conditions, l'eau résiduelle est au maximum de concentration que l'on puisse réaliser dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Pour 1000 kilogrammes de soude finie, la distillation fournit en moyenne 7367 litres de saumure à 18° Baumé, dont la composition par litre est la suivante :

Chlorure de sodium	70,00	grammes
Chaux (à l'état d'hydrate ou de carbonate). . .	27,00	—
Chlorure de calcium	160,00	—
Ammoniaque (AzH^3)	0,05	—

En général, on estime ces résultats en grammes pour 100 centimètres cubes de saumure. Voici quelques chiffres représentant la moyenne de la fabrication pour différents mois.

Moyenne par mois	Travail de jour		Travail de nuit	
	NaCl p. 100	AzH^3 p. 100	NaCl p. 100	AzH^3 p. 100
1882 Juin	6,80	0,0060	—	—
1882 Octobre	7,01	0,0049	7,10	0,0055
1882 Novembre	6,89	0,0057	6,91	0,0070
1882 Décembre	6,91	0,0052	6,91	0,0063
1883 Janvier	7,07	0,0061	6,88	0,0064

Pour le mois de décembre 1882, la teneur en ammoniaque a varié de 0,0034 à 0,0086 °/₀, tandis que la teneur en chlorure de calcium a atteint 20 grammes par 100 centimètres cubes.

Lunge (*Sodaindustrie*, 1896, III, p. 121) semble mettre en doute l'exactitude de ces chiffres. Il lui serait cependant facile de les vérifier en s'adressant à M. Aimé Gardair, à Marseille.

(1) Jurisch. — *Verunreinigung der Gewässer*, Berlin, 1890, p. 23.

B. — Eaux résiduelles très diluées.

Dans une petite fabrique, qui fonctionnait autrefois d'après le système Wegelin et Hübner-Pollaczek, mais qui a travaillé ensuite avec deux colonnes Savalle, la distillation était conduite sous une pression un peu supérieure à une atmosphère. La saumure s'écoulait par un tube en U, puis dans une rigole découverte. Dès qu'elle contenait les moindres traces d'ammoniaque, elle était conduite dans le réservoir à petites eaux. Ces petites eaux étaient redistillées en même temps que des charges fraiches. Un tel procédé est applicable dans une très petite fabrique.

En moyenne, pour 1000 kilogrammes de soude finie, on obtient environ 13 mètres cubes d'eau résiduelle à 11°5. Baumé.

Quelques analyses de ces eaux ont donné les résultats suivants, exprimés en grammes par litre :

Année 1882	3 Août	23 Août	31 Août	7 Septembre
Degrés Baumé	13	12	11,8	11,5
Chlorure de sodium. . . .	135,51	54.77	90,98	95,14
Chlorure de calcium . . .	25,65	31,75	29,30	47,88
Chaux (CaO^2H^2)	22,80	19,66	17,48	31,92
Carbonate de chaux . . .	7,65	5,10	4,08	4,08
Ammoniaque (AzH^3) . . .	0,00	0,00	0,00	0,00

Pour montrer les variations de ces divers constituants, pendant les années 1882 et 1883, j'indique dans le tableau ci-dessous les maxima et les minima observés, ainsi que les moyennes.

Grammes par litre	Minimum	Maximum	Moyenne
Degrés Baumé	9	13	11,5
Chlorure de sodium	55	135	80
Chlorure de calcium	15	50	25
Chaux (CaO^2H^2).	17	32	25
Carbonate de chaux	2	40	5
Ammoniaque (AzH^3)	0	0	0

Schreib (*Chemiker Zeitung*, 1892, 693) se borne à constater que ces résultats sont peu satisfaisants. Quant à Lunge (*Sodaindustrie*, 1896, III, p. 111), il s'exprime ainsi : « On doit conclure de ces résultats qu'ils ont été fournis par une usine de faible production et fonctionnant très mal, ou bien que les échantillons analysés par Jurisch étaient prélevés d'une façon défectueuse et ne représentaient nullement la fabrication normale. Quoiqu'il en soit, ces analyses de Jurisch ne présentent pas le moindre intérêt pour la pratique. Dans une fabrique que je connais fort bien, les eaux résiduelles ne contiennent pas plus de 0,01 gr. AzH^3 par mètre cube. Quant à prétendre que cette teneur peut tomber à zéro, comme l'indique Jurisch pour l'usine de La Madeleine, c'est avancer un fait invraisemblable. »

Dans le même ouvrage (p. 123) Lunge dit encore : « Les pertes énormes (400 de sel pour 100 de soude finie) qui résulteraient des analyses de Jurisch ne s'expliquent que par le prélèvement défectueux des échantillons. Quant aux très bons résultats (160 de sel pour 100 de soude dans une fabrique française) indiqués par le même auteur, ils méritent bien peu de créance. »

Je répondrai à Lunge que ces échantillons ont été, en effet, prélevés dans une petite fabrique fonctionnant très mal ; mais j'ajouterai que leur prélèvement était fait en suivant scrupuleusement les règles adoptées dans ce genre d'opération. L'exactitude des analyses ne peut donc faire l'objet d'aucun doute.

C. — Eaux résiduelles moyennes

On peut considérer comme présentant une composition moyenne les eaux résiduelles que fournit le système Solvay proprement dit.

Dans une fabrique autrichienne, on obtient, pour 1 000 kilos de soude finie, environ 11 mètres cubes d'eau résiduelle à 12° B. En fait, on ne mesure jamais ce volume ; mais on le calcule d'après celui de la solution filtrée et celui du lait de chaux, en tenant compte, bien entendu, de l'eau évaporée et de l'eau condensée. Chaque échantillon analysé représente la production moyenne de 12 heures. Cet échantillon est soumis aux trois essais suivants :

a) On titre l'alcalinité sur 10 centimètres cubes au moyen d'acide normal. Au lieu d'acide sulfurique normal (1 centimètre cube = 0,040 gr. SO^3), on emploie de préférence une solution *équivalente* d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique. Ce titrage permet de déterminer ensemble la chaux libre, le carbonate de chaux et l'ammoniaque libre.

b) On détermine l'ammoniaque en distillant 100 centimètres cubes de l'eau résiduelle avec de la soude caustique et en recueillant l'ammoniaque dans 10 centimètres cubes d'acide normal. Il suffit de titrer à nouveau l'acide pour calculer aisément la teneur en ammoniaque totale.

c) Pour déterminer le chlore, on titre 1 centimètre cube de l'eau résiduelle avec une solution de nitrate d'argent (1 centimètre cube — 0,00355 gr. Cl). On obtient ainsi la teneur en chlore total (chlorure de sodium, de calcium et d'ammonium).

TABLEAU I. — EAUX RÉSIDUELLES

23 mars 1885		9 h.	9 h. 30	10 h.	10 h. 30	11 h.	11 h. 30	12 h.	12 h. 30	4 h.	4 h. 30	5 h.	5 h. 30	Moyenne
Degrés Beaumé		16	10	13	10	14,1	15,2	10	13	12,2	11,1	5	12,2	11,8
Densité		1,225	1,075	1,100	1,075	1,109	1,118	1,075	1,100	1,093	1,084	1,637	1,093	1,0895
grammes par litre	$Ca(OH)^2$	12,647	14,963	25,930	36,803	5,432	8,728	39,949	—	0,370	36,993	60,754	21,312	21,990
	$CaCO^3$	18,600	25,450	14,150	12,860	9,900	12,200	11,600	5,400	15,400	9,800	15,500	10,800	13,467
	AzH^3 libre	0,088	0,061	0,071	0,056	0,123	0,138	0,038	1,972	1,598	0,071	0,068	0,102	0,365
	AzH^4Cl	—	—	—	—	—	—	—	7,169	—	—	—	—	0,597
	$CaCl^2$	41,100	36,364	50,949	44,844	66,822	69,042	38,295	57,387	60,495	46,065	15,984	53,280	49,048
	NaCl	104,950	47,666	69,732	46,917	79,914	79,326	43,583	81,432	75,760	52,065	20,768	60,840	59,818
	H^2O, sable et argile	944,615	950,496	939,168	933,600	946,812	948,566	941,535	946,640	939,377	939,006	923,906	946,666	941,434
Chaux équivalente		1,42	1,62	1,77	2,23	1,12	1,19	2,57	0,88	1,01	2,20	6,70	1,60	2,02
cc. de liqueurs titrées employés	Alcalinité (10 cc.)	7,19	9.17	9,88	12,51	3,52	4,88	13,14	2,24	4,12	12,00	19,56	7,98	8,851
	Ammoniaque (100 cc.)	0.52	0,36	0,42	0,33	0,72	0,81	0,23	25,00	9.40	0,42	0,40	0,60	3,2675
	Chlore (1 cc.)	25,85	14,70	21,10	16,10	25,70	26,00	14.35	25,60	23,85	17,20	6,40	20,00	19,7375

TABLEAU II. — LAIT DE CHAUX

23 mars 1885		9 h.	10 h.	11 h.	12 h.	4 h.	5 h.	Moyenne
Densité		1,112	1,019	1,116	1,078	1,103	1,172	1,100
Grammes par litre	Chaux (CaO^2H^2)	214,23	30,525	176,86	121,915	144,36	269,545	159,57
	Carbonate de chaux	13,75	1,250	8,00	1,000	13,75	6,250	7,33
	Eau, sable et argile	884,02	987,225	931,14	955,085	944,89	896,205	933,10
CaO totale (en grammes par litre)		169,82	23,80	138,32	97,86	116,90	207,48	125,70
Proportion (p. 100) de chaux à l'état d'hydrate		95.46	97.06	96.80	94,30	93,40	98,31	95,89

TABLEAU III. — PERTES D'AMMONIAQUE

20 avril 1885		10 h.	10 h. 30	11 h.	11 h. 30	12 h.	12 h. 30	2 h. 30	3 h.	3 h. 30	4 h.	4 h. 30	5 h.	Moyenne
Densité		1,112	1,084	1,134	1,084	1,095	1,099	1,062	1,099	1,113	1,119	1,085	1,096	1,099
cc. de solution titrée employés	Alcalinité (10 cc.)	8,87	18,25	7,66	13 37	18,05	11,54	12,18	7,91	1,91	21,40	16,05	6,50	11,967
	Ammoniaque (100 cc.)	0,10	0,30	0,30	0,23	0,186	0,34	0,294	0,375	11,58	0,36	0,245	0,534	1,237
	Chlore (1 cc.)	21,35	14,65	26,66	11,22	13,925	18,55	8,58	18,60	26,23	14,12	10,30	19,60	16,982
AzH^3 (grammes par litre)		0,017	0,051	0,051	0,039	0,032	0,058	0,050	0,064	1,969	0,061	0,042	0,091	0,210

Pour les analyses précises, il faut, bien entendu, soumettre l'échantillon à des essais plus nombreux.

Dans une fabrique anglaise, la moyenne de la fabrication du 24 juillet 1880 a donné les résultats suivants :

Alcalinité (pour 10 cc.)	14,5 cc.	d'acide normal
Ammoniaque (pour 100 cc.)	0,6	»
Chlore (pour 1 cc.)	27,2	de nitrate d'argent.

Dans la fabrique autrichienne citée plus haut on a obtenu les résultats suivants :

Centimètres cubes de liqueurs titrées	19 février 1885	Mai 1885	8 décembre 1885	Mai 1887
Alcalinité (10 cc.).	12,8	10-18	4,5	5-12
Ammoniaque (100 cc.)	0,8	0,-2.5	0,75	0,2-0,4
Chlore (1 cc.)	21,6	12-25	18,0	35-40

En mai 1887, les carbonateurs fonctionnaient sans addition de sel, et, de 1880 à 1885, avec addition de sel (1). La différence de travail est bien indiquée par la plus haute teneur en chlore observée en mai 1887, grâce à la présence d'une plus forte proportion de chlorure de calcium.

Les colonnes de distillation du système Mond doivent généralement être arrêtées toutes les six ou sept semaines pour le nettoyage. Elles s'encrassent, en effet, de produits goudronneux et de sable apportés par le lait de chaux, et leurs parois se recouvrent assez rapidement d'incrustations de silicate de chaux. Pour étudier le fonctionnement de ce type de colonne dans les conditions les plus défectueuses, on a prélevé le 23 mars 1885 (sept semaines après la mise en marche) des échantillons toutes les demi-heures. Les tours de carbonatation marchaient avec addition de sel. Les résultats des analyses sont consignés dans les tableaux ci-joints (p. 651) sur lesquels je donnerai quelques explications.

Tableau I. — *Eau résiduelle.* — On peut constater que la composition présente des écarts considérables. Le lait de chaux n'a été analysé que toutes les heures.

Tableau II. — *Lait de chaux.* — Le point essentiel à déterminer étant la perte en ammoniaque, on conçoit que la prise d'échantillon présente certaines difficultés, surtout si l'on travaille avec des colonnes du système Mond, où la distillation s'opère sous pression. D'une façon générale, on peut admettre que le dosage de la perte d'ammoniaque est un peu inférieur à la réalité.

Tableau III. — *Pertes d'ammoniaque.* — La fabrique dans laquelle les échantillons ont été prélevés employait deux colonnes indépendantes. La première était du système Mond, primitif ; l'autre était du système Mond perfectionné. Pour une production journalière de 20 000 kilos de soude finie, une colonne donnait 220 mètres cubes de saumure. Mais, en forçant la production, on pouvait obtenir 300 mètres cubes par 24 heures.

Sur les eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque,

Par **M. G. Lunge**.

(Zeitschrift für angewandte Chemie, 1898, p. 488.)

Dans ses récentes publications, M. K. W. Jurisch (2) est revenu à plusieurs reprises sur la critique que j'ai faite, dans mon *Manuel de la fabrication de la soude*, de quelques-unes de ses indications numériques relatives aux eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Une longue maladie m'a empêché jusqu'à présent de prendre note des remarques de M. Jurisch. Les tirages à part que M. Jurisch a bien voulu m'envoyer ne me sont parvenus que tout dernièrement.

Entre temps, M. Schreib, qui avait déjà formulé avant moi une critique analogue, a répondu à M. Jurisch d'une manière tellement péremptoire, que j'ai cru pouvoir m'abstenir de revenir sur cette question. Si, à présent, je me permets de prendre la parole, c'est uniquement pour ne pas laisser passer sans réponse une sortie quelque peu forte de la part de M. Jurisch.

A un passage de mon livre, passage ainsi conçu : Nulle part on n'a réussi, jusqu'à présent, à réduire à zéro la proportion d'ammoniaque, encore moins d'une manière continue, comme cela aurait eu lieu à la Madeleine, de 1882 à 1883, Jurisch ajoute : « Lunge peut d'autant moins épiloguer là-dessus (c'est-à-dire sur la pratique de négliger les très petites quantités d'ammoniaque dans les eaux résiduelles), qu'il considère volontiers comme son mérite particulier de négliger les troisièmes décimales dans les résultats analytiques des autres chimistes, et qu'il met nécessairement 0 au lieu de 0,004. »

Il est vrai que dans mon *Industrie de la soude*, j'ai souvent négligé les troisièmes et même les deuxièmes décimales de $^0/_0$ en citant les analyses de Jurisch et autres, et je compte le faire à l'avenir, notamment dans tous les cas où les méthodes analytiques employées donnent déjà des résultats incertains à la première ou à la deuxième décimale. Je suis d'avis que pousser dans ces cas le calcul jusqu'à la troisième décimale et même au-delà, ce serait augmenter l'erreur au lieu de la diminuer. Je demande à Jurisch de me montrer le passage où j'ai dit que je considérais cette manière de voir, qui semble tout à fait naturelle, comme « mon mérite particulier ». Mais lorsqu'il affirme que je dois nécessairement considérer comme égale à 0 la teneur de 0,004 trouvée à l'analyse (que ce soit $^0/_0$ ou gr. par litre), Jurisch confond deux choses totalement différentes, et m'attribue gratuitement une absurdité. Comme je

(1) Voir, sur cette question, l'article déjà publié par l'auteur (*Moniteur scientifique*, mars 1898, p. 185.)
(2) Voir les articles précédents.

l'ai dit, je supprime dans les analyses des produits de la fabrication de la soude la troisième et quelquefois la deuxième décimale, vu que, dans ces cas, nos méthodes ne donnent plus des résultats sûrs, même pour la deuxième décimale. Par contre, quiconque a quelque notion de chimie industrielle, ne saurait considérer comme égale à zéro une teneur en ammoniaque des eaux résiduelles qui s'élève à 0,004 gr. par litre, ce qui, étant donné l'énorme volume des eaux résiduelles, constitue des quantités fort appréciables d'ammoniaque. M. Jurisch, qui est spécialiste dans la question des eaux résiduelles, ne sait-il pas qu'on peut doser de très petites quantités d'ammoniaque avec précision jusqu'aux millièmes de milligramme par litre et que, dans l'analyse des eaux potables, on tient compte des différences de 0,01 milligr. par litre, soit de 0,000001 % en poids ? Et cependant il est acquis que là où il s'agit de *grandes* quantités d'ammoniaque, comme par exemple, dans les engrais, la teneur en ammoniaque ne saurait être déterminée avec certitude au-delà de ± 0,01 %.

Comme cette revue est rédigée pour des chimistes, je crois inutile d'insister davantage sur l'absurdité qui m'est attribuée par M. Jurisch.

Récupération de l'ammoniaque dans la fabrication du coke.

(*Stahl und Eisen*, XVI, nº 8)

La récupération des sous-produits de la fabrication du coke constitue à elle seule une véritable industrie. Et, dans cette industrie, l'un des problèmes les plus intéressants est sans contredit l'étude des conditions suivant lesquelles l'ammoniaque prend naissance pendant la cokification. Pour une houille de composition donnée, il est certain que les conditions de travail ont une influence considérable sur le rendement en ammoniaque, et l'examen de ces conditions mériterait des recherches très approfondies. Pour le moment, ces recherches sont assez restreintes.

L'ammoniaque, que l'on recueille dans les appareils de condensation, dérive évidemment de l'azote que renferme la houille soumise à la distillation. Avant que l'on ait reconnu le moyen d'extraire des produits de condensation une substance aussi précieuse que l'ammoniaque, on n'avait attaché qu'une importance secondaire aux indications fournies par certains chimistes sur la teneur en azote des différentes variétés de houille. C'est Foster, en Angleterre, Schilling et Knublauch, en Allemagne, qui ont, les premiers, soumis cette question à une étude scieutifique.

On sait aujourd'hui que le coke bien cuit renferme encore de l'azote ; et qu'on peut en retirer de l'ammoniaque en le chauffant dans un courant d'hydrogène. Poar débarrasser le coke des dernières traces d'azote, la température du haut-fourneau est tout juste snffisante. C'est ce que l'on a pu constater en retirant des fragments de coke incandescent de la région des étalages.

Un second point non moins intéressant peut être considéré comme définitivement établi : La teneur d'une houille en azote ne fait présumer en rien de la proportion d'ammoniaque qu'on pourra en extraire. En d'autres termes, le rendement en ammoniaque n'est pas proportionnel à la teneur en azote de la houille crue.

Quant à la formation même de l'ammoniaque pendant la cokification, on l'explique en admettant que, sous l'action de la chaleur, l'azote et l'hydrogène se dégagent, à l'état libre, de la houille, et que, se trouvant en contact à l'état naissant, ils se combinent pour donner directement de l'ammoniaque. On sait encore, d'après les expériences de Müller, que le rendement en ammoniaque augmente avec la température de cokification, et que ce rendement est encore favorisé soit par l'addition de chaux à la charge, soit par l'injection de vapeur dans les cornues. Mais là s'arrêtent nos informations, et le champ reste ouvert pour des recherches plus approfondies.

Il était intéressant d'établir la *balance* de l'azote, c'est-à-dire de déterminer les proportions relatives de cet élément que l'on retrouve, après la distillation, dans les produits solides, liquides et gazeux Foster a étudié, à ce point de vue, les houilles anglaises. Il a établi que 45 à 68 % de l'azote primitif contenu dans la houille restent dans le coke ; 21 à 35 % se dégagent avec les gaz ; 0,2 à 1,5 % passent à l'état de cyanogène, et 11 à 17 % seulement se retrouvent sous forme d'ammoniaque.

Dans des expériences plus récentes, Knublauch a retrouvé 31 à 36 % de l'azote primitif dans le coke, 1,5 à 2,0 % à l'état de cyanogène dans les gaz dégagés, 1 à 3 % dans le goudron, et 10 à 14 % sous forme d'ammoniaque. Le reste était passé à l'état d'azote libre dans le gaz épuré.

Plus récemment encore, Knublauch a publié quelques résultats obtenus avec des charbons allemands de Westphalie et de la Saar. Ces résultats sont contenus dans le tableau suivant :

	Azote p. 100 de charbon			Proportion p. 100 de l'azote total		
	Westphalie		Saar	Westphalie		Saar
	I	II		I	II	
Coke	0,4660 %	0,5260 %	0,7510 %	30,0	35,6	63,9
Gaz	0,8560 —	0,6964 —	0,1898 —	55,0	47,1	16,1
Ammoniaque	0,1850 —	0,2086 —	0,1874 —	11,9	14,1	15,9
Cyanogène	0,0268 —	0,0268 —	0,0480 — (Cyanogène et Goudron)	1,8	1,8	4,1 (Cyanogène et Goudron)
Goudron	0,0212 —	0,0212 —		1,3	1,4	
	1,5550 %	1,4790 %	1,1760 %	100,0	100,0	100,0

Provenance		Nos	Mètres cubes de gaz par 100 kg.	Coke p. 100	Goudron p. 100	Ammoniaque p. 100	Sulfate d'ammoniaque par 1000 kg. (en kilog.)
I. *Westphalie*	a) Charbon à gaz.	1	245,0	74,80	3,60	0,2649	10,90
		2	284,3	72,25	4,93	0,2553	10,51
		3	303,0	69,15	4,60	0,2533	10,46
		4	247,0	72,38	4,24	0,2516	10,35
		5	298,7	70,46	4,80	0,2485	10,23
		6	273,0	70,10	5,00	0,2411	9,92
							10,4
	b) Cannel coal.	7	344,9	62,55	5,90	0,1919	7,90
		8	339,2	51,65	10,20	0,1867	7,68
		9	326,4	62,20	7,00	0,1799	7,40
							7,7
	c) Charbon à coke.	10	280,9	84,80	1,30	0,3059	12,59
		11	279,0	78,60	2,80	0,2824	11,62
		12	261,0	75,79	3,20	0,2672	11,00
		13	283,8	84,48	1,60	0,2669	10,98
		14	269,7	77,78	2,65	0,2583	10,77
		15	293,0	79,90	3,10	0,2593	10,67
		16	283,8	77,25	2,00	0,2485	10,23
		17	294,0	74,80	3,40	0,2330	9,60
		18	275,0	84,10	1,72	0,2819	11,57
							11,0
II. *Haute-Silésie.*	Charbon à gaz.	19	304,0	67,50	4,9	0,2972	12,23
		20	299,6	63,45	2,3	0,3859	15,88
		21	302,0	63,60	2,4	0,3842	15,81
		22	282,8	64,35	3,0	0,3805	15,50
		23	282,0	67,85	3,6	0,3040	12,51
		24	289,7	68,20	3,8	0,2958	12,17
		25	292,2	67,55	3,0	0,2800	11,52
		26	306,0	66,04	1,86	0,3339	13,74
		27	308,0	66,32	1,92	0,4049	16,66
							13,5
III. *Basse-Silésie.*	a) Charbon à gaz.	28	302,6	70,50	4,9	0,1785	7,35
		29	304,0	71,25	4,3	0,1945	8,00
							7,7
	b) Charbon à coke.	30	274,0	80,55	2,3	0,2084	8,58
		31	268,8	71,15	3,4	0,2035	8,37
		32	253,0	76,05	2,1	0,1969	8,10
							8,4
IV. *Saar*	a) Charbon à gaz.	33	280,8	64,75	5,1	0,2275	9,4
	b) Charbon à coke.	34	285,3	67,75	3,3	0,1975	8,13
		35	295,9	69,78	3,6	0,1655	8,05
		36	269,5	70,10	3,7	0,1947	8,04
		37	302,2	69,35	?	0,1913	7,87
		38	266,8	69,85	3,4	0,1831	7,54
							8,2
V. *Angleterre*	Charbon à gaz.	39	318,2	63,25	3,81	0,4661	19,18
		40	327,2	59,75	4,2	0,4576	18,83
		41	303,0	69,50	5,9	0,2720	11,19
							16,4
VI. *Belgique*		42	261,5	70,75	4,6	0,1646	6,8
VII. *Moravie*	Charbon à coke	43	262,9	78,44	3,2	0,3451	12,97
		44	288,6	85,45	1,6	0,2570	10,58
		45	282,2	79,50	2,3	0,2017	8,30
							10,6
VIII. *Russie*		46	263,2	62,65	6,5	0,2875	11,8

Provenance		Nos	Mètres cubes de gaz par 100 kg.	Coke p. 100	Goudron p. 100	Ammoniaque p. 100	Sulfate d'ammoniaque par 1000 kg. (en kilog.)
IX. *Amérique du Nord*		47	311,0	72,50	3,9	0,2880	11,85
		48	292,0	73,00	4,0	0,2805	11,54
		49	289,1	72,78	4,0	0,2501	10,29
		50	270,6	72,85	3,1	0,2125	8,74
		51	285,0	84,82	1.7	0,1741	7,16
		52	309,0	52,83	5,6	0,2077	8,55
		53	299,0	56,48	4,6	0,2224	9.15
		54	282,0	59,65	5.8	0,2037	8,38
		55	307,5	76,18	2,9	0,2084	8.54
		56	317,4	79,30	2,1	0,2278	9,37
							9,4
X. *Amérique du Sud*		57	302,8	61,25	4,5	0,3240	13,33
XI. *Italie*	Lignite	58	341,6	53,35	3,0	0,7242	30,17
		59	310,3	56,95	2,6	0,6661	27,54
							28,9
XII. *Bohême*		60	328,0	54,80	8,4	0,2193	9,02
		61	463,0	34,85	10,3	0,1384	5.69
							7.4
XIII. *Écosse*	Cannel coal	62	334,0	48,05	7.3	0,2382	9,80
		63	345,0	46,45	10,5	0,1447	5.95
							7,9
XIV. *Espagne*		64	263,0	37,25	10,8	0,0544	2,27
XV. *Australie*		65	371,0	12,20	9.9	0,0475	1,95
		66	416,0	25,75	17,8	0,0463	1,91
							7,9

Le Dr Knublauch a reconnu qu'il n'existe aucun rapport fixe entre la teneur en azote d'une houille et le rendement en ammoniaque que fournit cette houille. Et de fait, dans les exemples cités plus haut, on peut constater que la houille la plus riche en azote (1,5550 %) est aussi celle qui a fourni la plus faible proportion d'ammoniaque (11,9 % de l'azote total).

Le partage de l'azote entre les différents produits solides, liquides et gazeux de la cokification est également très irrégulier. Par exemple, le coke provenant d'une houille de la Saar avait retenu les deux tiers de l'azote total, alors que le coke provenant d'une houille de Westphalie n'en avait retenu qu'un tiers. Ces écarts se retrouvent également dans la proportion d'azote entraîné dans les produits gazeux de la cokification.

Le Dr Knublauch a cherché à reproduire au laboratoire les conditions exactes de la distillation de la houille telle qu'on la pratique industriellement. Il a pu ainsi, en opérant sur des houilles de provenances différentes et de composition connue, séparer nettement les divers produits de la cokification, et analyser chacun d'eux au point de vue de leur teneur en azote. Les résultats de ce travail considérable sont résumés dans le tableau ci-dessus.

Ces résultats nous amènent aux conclusions suivantes :

1. — Pour des houilles de même provenance, le rendement en ammoniaque varie dans des limites très étendues. Pour les charbons de Westphalie, par exemple, les écarts varient de 1,26 à 0,96 %. Pour les charbons à gaz de la Haute-Silésie, ils varient de 1,67 à 1,15 %.

2. — Pour des charbons de provenances différentes, les écarts de rendement en sulfate d'ammoniaque sont encore plus considérables. Tandis qu'il est de 0,19 % pour la houille australienne analysée par le Dr Knublauch, il atteint 2,89 % pour les houilles italiennes.

3. — Si l'on considère des houilles de même provenance, on constate que le rendement en sulfate d'ammoniaque est plus élevé avec les charbons à coke qu'avec les charbons à gaz. Ainsi, pour les houilles de Westphalie, le rendement en sulfate d'ammoniaque est de 1,10 % avec le charbon à coke, tandis qu'il tombe à 1,04 % avec le charbon à gaz. Pour les houilles de Haute-Silésie, ces rendements respectifs sont de 1,33 et 1,22 %. Ils sont de 0,84 et 0,77 % pour les houilles de la Basse-Silésie.

Toutefois, il ne faudrait pas prendre ces conclusions au pied de la lettre, car, dans la pratique, le mode de distillation des différentes houilles varierait suivant leur nature, et les rendements en ammoniaque pourraient différer sensiblement de ceux obtenus par l'auteur en appliquant une méthode de recherche uniforme.

L'extraction des cyanures dans la fabrication du gaz d'éclairage, par M. H. Poole (*Journ. Gas Lighting*, LXX, p. 1234).

Malgré les perfectionnements apportés aux procédés de récupération, on perd encore dans le gaz d'éclairage une énorme quantité de cyanures. Le mode de formation de ces cyanures a été et est encore l'objet de nombreuses discussions, et ce point n'est pas encore fixé d'une façon concluante. On sait qu'en faisant passer de l'ammoniaque sur du charbon incandescent, ou qu'en faisant passer un mélange d'ammoniaque et d'oxyde de carbone sur une surface fortement chauffée, on obtient de l'acide cyanhydrique et du cyanure d'ammonium. Si la température est très élevée ou si l'on opère en présence d'un excès d'hydrogène, on n'obtient que de l'acide cyanhydrique. L'addition de soufre à ces produits ou l'addition de sulfure de carbone à l'ammoniaque donne naissance à du sulfocyanure d'ammonium très stable. Le rendement est d'autant plus grand que la température est plus élevée et le contact plus long. Il est maximum en présence d'alcalis fixes; mais la réaction n'est jamais simple, et toute trace de soufre existant dans le mélange gazeux employé se retrouve dans le produit final.

Dans la cornue à gaz, ces réactions fondamentales sont modifiées par la présence d'une grande quantité d'hydrogène libre. Il resterait à savoir si la petite proportion de cyanure que renferme le gaz non purifié est due à la présence d'hydrogène ou bien à l'action de la haute température qui règne dans la cornue. Cependant, Bergmann a montré qu'en transformant en cyanogène, par chauffage, un mélange d'ammoniaque et d'oxyde de carbone, la proportion d'azote dans le mélange était proportionnelle aux nombres 4 et 24 respectivement lorsque les températures sont 800 et 1000° C.

Une partie du soufre des pyrites que renferme la houille se retrouve dans le gaz à l'état de sulfocyanure; mais le fer de ces pyrites ne donne pas de ferrocyanure, ou du moins on n'en trouve pas trace dans les gaz qui s'échappent de la cornue. On trouve du ferrocyanure et du sulfocyanure dans les eaux ammoniacales d'épuration; mais on n'y trouve pas de cyanure, probablement parce que l'acide cyanhydrique se trouve déplacé par des acides plus forts.

En ce qui concerne les composés cyanogénés, la composition du gaz ne varie pas sensiblement jusqu'à ce qu'il ait gagné les appareils d'épuration. On admet que l'oxyde de fer des épurateurs est susceptible de donner avec le cyanogène du cyanure ferreux. Ce cyanure ferreux est orangé jaunâtre; mais une légère oxydation le rend gris bleuâtre, et c'est cette teinte que l'on observe dans les mélanges extraits des épurateurs.

Il est difficile de représenter par une formule la transformation du peroxyde de fer en cyanure ferreux. Toutefois, les équations suivantes rendent compte de cette réaction et de l'oxydation partielle subséquente :

$$Fe^2O^3 + 4HCAz = 2Fe(CAz)^2 + 2H^2O + O$$
$$2Fe(CAz)^2 + 3O = Fe^2O^3 + Fe^7(CAz)^{18}$$

C'est le bleu de Prusse ainsi formé qui colore le reste du cyanure ferreux. Si le cyanure d'ammonium était présent en excès, le ferrocyanure d'ammonium formé pourrait être extrait en lessivant le mélange, puisque celui-ci ne peut contenir aucun autre ferrocyanure soluble. Après extraction complète à l'eau, un traitement à la soude caustique diluée permettrait d'extraire tout le cyanogène que le mélange renferme à l'état de bleu de Prusse.

Le cyanogèue peut encore être fixé par le sulfure de fer que contiennent les épurateurs :

$$FeS + 2HCAz = Fe(CAz)^2 + H^2S$$

Cette équation est vérifiée grâce au fait suivant : Lorsque, dans un épurateur contenant du sulfure de fer, on fait passer un courant de gaz inerte pour chasser l'hydrogène sulfuré libre, et qu'ensuite on fait passer un courant de gaz d'éclairage contenant du cyanogène, le gaz qui sort de l'appareil contient de l'hydrogène sulfuré.

Le gaz non épuré renferme du sulfocyanogène provenant de l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque. Toutefois, la proportion de sulfocyanogène provenant de cette action est moindre que celle de ce gaz qui prend naissance dans les épurateurs, où le cyanogène (libre ou combiné) se trouve en présence de soufre libre ou faiblement combiné. Quoi qu'il en soit, pour réduire au minimum la formation de sulfocyanures dans les épurateurs, il faut éviter autant que possible d'y laisser pénétrer l'ammoniaque. Les sulfocyanures sont plus stables que les cyanures et même que les ferrocyanures; ils se forment donc de préférence.

Les conclusions de l'auteur peuvent être résumées ainsi :

1° Le cyanogène existe dans le gaz non purifié à l'état d'acide cyanhydrique, de cyanure ou de sulfocyanure d'ammonium, mais non pas à l'état de ferrocyanure.

2° Dans les conditions ordinaires, le bleu de Prusse ne se forme qu'en faible quantité dans les épurateurs. Il provient de l'oxydation du cyanure ferreux par l'air atmosphérique.

3° Le gaz d'éclairage peut s'enrichir en hydrogène sulfuré en passant dans un épurateur dont le chargement est ancien.

4° Les sulfocyanures peuvent se former dans l'épurateur lui-même, alors que le gaz ne renferme pas trace de sulfocyanogène. La présence d'ammoniaque favorise cette formation.

Distillation des eaux d'épuration du gaz pour la production de l'ammoniaque, par M. O. Pfeiffer (*Journal für Gasbeleuchtung*, XLI, p. 69).

Le liquide provenant du collecteur à eau, des condenseurs et des scrubbers est une solution aqueuse de sels ammoniacaux contenant les substances suivantes : carbonate, sulfure, sulfate, hyposulfite, chlorure, sulfocyanure et ferrocyanure d'ammonium. Le carbonate et le sulfure d'ammonium constituent à eux seuls les neuf dixièmes du mélange. Quant au cyanure d'ammonium, dont la présence est indiquée par un grand nombre d'auteurs, il ne semble pas exister dans les eaux d'épuration du gaz d'éclairage.

Lorsqu'il s'agit du traitement industriel de ces eaux, il y a lieu d'établir une distinction entre l'ammoniaque « fixe » et l'ammoniaque « volatile » des différents sels qu'elles contiennent. L'ammoniaque

volatile, telle qu'elle existe dans le carbonate et le sulfure, peut être déplacée de la liqueur par une simple ébullition.

L'ammoniaque fixe, au contraire, qui constitue environ 10 °/₀ du total, ne peut être déplacée que par ébullition de la liqueur en présence de chaux. Si, d'ailleurs, on cherche à obtenir directement l'ammoniaque caustique, il est nécessaire d'employer dès le début une quantité de chaux suffisante pour retenir l'anhydride carbonique et l'hydrogène sulfuré correspondant au carbonate et au sulfure d'ammonium présents dans la liqueur.

Cette addition de chaux est précisément l'un des points délicats de l'extraction de l'ammoniaque, en raison des dépôts calcaires qui se forment rapidement sur les parois des appareils distillatoires. La proportion de chaux doit donc être réduite au strict minimum. En pratique, on dose dans la liqueur l'ammoniaque totale, et l'on emploie la quantité équivalente de chaux (28 parties de chaux CaO pour 17 parties d'ammoniaque AzH^3).

Dans ce calcul, on admet donc que toute l'ammoniaque se trouve à l'état de sel neutre. Or, l'auteur a montré que cette règle n'est pas absolue, et qu'en réalité une forte proportion d'ammoniaque existe dans les eaux d'épuration du gaz à l'état de bicarbonate, ce qui nécessite l'emploi d'une plus grande quantité de chaux.

Dans la pratique actuelle, on commence par soumettre la liqueur à un chauffage préalable, pour la débarrasser d'une forte proportion d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré, et pour l'enrichir en ammoniaque, avant d'introduire la chaux. Or, pendant cette opération, la quantité de gaz mis en liberté est bien supérieure à celle qui correspondrait au passage des sels acides à l'état de sels neutres, en sorte que la liqueur finit par contenir un grand excès d'ammoniaque libre dont la séparation peut être effectuée sans l'aide de chaux. L'économie, de ce chef, est considérable, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

	Eau d'épuration échantillonnée le 5 mai 1897.		Eau d'épuration échantillonnée le 16 mai 1897.	
	Ordinaire	Chauffée	Ordinaire	Chauffée
Ammoniaque totale (AzH^3) . . .	2,68 °/₀	1,97 °/₀	2,25 °/₀	2,10 °/₀
Ammoniaque volatile (AzH^3) . .	2,38 »	1,75 »	2,10 »	1,92 »
Anhydride carbonique	2,20 »	0,52 »	2,19 »	0,70 »
Hydrogène sulfuré	0,15 »	0,06 »	0,186 »	0,113 »
Chaux (à 74 °/₀ CaO) nécessaire pour 1 mètres cube d'eau d'épuration	47,9 kilos	15,2 kilos	46,9 kilos	20,1 kilos
Chaux nécessaire pour 1 °/₀ AzH^3 dans l'eau d'épuration	17,0 »	7,7 »	20,1 »	9,6 »
Economie de chaux par le chauffage préalable	—	57,0 °/₀	—	52,2 °/₀.

La composition de l'eau d'épuration, après chauffage, est indiquée dans le tableau suivant :

Eau d'épuration (après chauffage) échantillonnée le 11 octobre 1897	*a*	*b*	Moyenne	Calculé en sels ammoniacaux	Ammoniaque fixe	
Ammoniaque totale	1,937	1,945	1,935	—	—	
Ammoniaque volatile	1,775	1,775	1,775	—	—	
Anhydride carbonique	0,583	0,592	0,588	$1,293(AzH^4)^2CO^2$	0,454	
Hydrogène sulfuré	0,580	0,055	0,056	$0,086(AzH^4)HS$	0,030	
Acide hyposulfureux.	0,698	—	0,098	$0,130(AzH^4)^2S^2O^3$	0.030	
Acide sulfurique	0,046	0,055	0,050	$0,082(AzH^4)^2SO^4$	0,021	0,642
Acide chlorhydrique.	0,122	0,115	0,118	$0,178AzH^4Cl$	0,057	
Acide sulfocyanhydrique	0,131	0,133	0.132	$0,174AzH^4CSAz$	0,039	
Acide ferrocyanhydrique	0,044	0,049	0,046	$0,054(Az^4)^2FeCy^6$	0,011	

Ces chiffres ont été obtenus en suivant la méthode analytique indiquée par Dyson (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1884, p. 688). Pour le dosage des sulfocyanures on a employé une méthode colorimétrique (emploi d'un sel de fer en solution chlorhydrique, et comparaison de la teinte obtenue avec celle fournie par une solution titrée de sulfocyanure de potassium).

Dans le tableau précédent, l'ammoniaque libre représente 66,8 °/₀ de l'ammoniaque totale. La quantité de chaux nécessaire pour déplacer l'ammoniaque de 1 mètre cube d'eau d'épuration est de 14,3 kil. (en comptant la chaux à 74 °/₀ de CaO), si l'on se base sur l'ammoniaque fixe, et de 43,1 kil. si l'on se base sur l'ammoniaque totale.

Pour déterminer exactement la quantité de chaux nécessaire pour déplacer l'ammoniaque d'une eau d'épuration donnée, on ajoute à un volume connu de cette eau une quantité connue de lait de chaux dont le titre a été déterminé au préalable.

On fait bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque ait été chassée en totalité, puis on titre l'excès de chaux non combinée au moyen d'une solution normale d'acide chlorhydrique, en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

Sur la préparation de l'or mussif, par J. Lagutt (*Zeitschrift für angewand. Chemie*, 1897, p. 557.)

L'auteur, passant en revue les différents procédés préconisés pour la préparation de l'or mussif, les réduit à cinq types fondamentaux :

1. Sublimation du sulfure stannique amorphe.
2. Chauffage du chlorure stanneux avec du soufre.
3. Chauffage de la tournure d'étain avec un mélange de soufre et de chlorure ammonique.
4. Chauffage de l'oxyde stanneux ou de l'oxyde stannique avec un mélange de soufre et de chlorure ammonique.
5. Chauffage du sulfure stannique avec un mélange de soufre et de chlorure ammonique.

Le rôle du chlorure ammonique paraît être assez obscur : ce sel se dissocie complètement à 350° déjà, alors que la formation de l'or mussif n'a lieu que vers 450 à 500°. D'un autre côté, l'or mussif obtenu sans addition de chlorure ammonique est de qualité très inférieure, et, s'appuyant sur un grand nombre d'essais, l'auteur arrive à la conclusion que c'est la présence du chlore qui est indispensable. Il pense aussi que la manière de chauffer joue un rôle prépondérant dans la formation de l'or mussif et recommande de chauffer modérément le mélange stannique, tout en élevant peu à peu la température. La couleur du mélange chauffé doit être tout au plus d'un jaune brun foncé, mais jamais noir ; dans ce dernier cas, la température serait trop élevée.

Il faut aussi, pour arriver à de bons résultats, partir de matières premières convenablement choisies et faire un mélange en proportions bien définies ; il faut surtout qu'il y ait un assez grand excès de soufre.

Voici deux formules vivement recommandées par l'auteur.

I. Donnant un produit jaune clair	II. Donnant un produit légèrement rougeâtre
50 grammes chlorure stanneux déshydraté	50 grammes Amalgame d'étain (1 ; 1)
25 » fleur de soufre.	25 » Chlorure stanneux
	35 » Fleur de soufre
	35 » Chlorure ammonique.

Ces différents corps doivent être finement pulvérisés.

Production directe de l'énergie électrique au moyen du charbon, par M. Willard E. Case (*New-York Elect. Soc.*, 1897 ; *Ind. and Iron.*, XXII, 1263.)

Si l'on fait exception des forces motrices naturelles (rivières, chutes d'eau) et de l'énergie électrique produite par les piles voltaïques, on constate que la source unique d'électricité est la combustion du carbone sous toutes ses formes. La pile voltaïque, qui est une source directe d'électricité, est également un appareil de combustion ; mais les matériaux qu'elle nécessite (zinc, sels métalliques, etc.) sont d'un prix élevé. Actuellement, la production industrielle de l'énergie électrique comprend donc un cycle d'opérations fort complexes qui peuvent se résumer ainsi : combustion sur une grille de foyer, transformation de l'énergie calorifique en énergie mécanique par l'intermédiaire d'un générateur de vapeur et d'une machine quelconque, enfin transformation de cette énergie mécanique en énergie électrique par l'intermédiaire d'une seconde machine qui produit le courant. Du combustible — point de départ — à l'appareil d'utilisation de l'énergie électrique, qui est le point final, les pertes varient suivant le genre d'installation, mais sont toujours considérables, et l'énergie électrique que l'on recueille ne représente qu'une faible fraction de l'énergie potentielle du combustible.

Il est donc naturel que l'on ait cherché à utiliser la combustion lente ou vive du charbon pour produire directement l'énergie électrique avec le maximum de rendement, l'air étant choisi comme agent direct ou indirect de combustion. Tel est le problème à résoudre. Voici maintenant, par ordre chronologique, les diverses solutions qu'on en a proposées.

Nous laisserons de côté les piles à charbon de Jablochkoff, Crumm, Barb, Edison, Wright et Thompson, et nous décrirons d'abord la pile inventée par C. S. Bradley en collaboration avec F. R. Crocker. Cette pile fut présentée pour la première fois en 1888 à l'*American Institute of Electrical Engineers*. Bradley parla de l'action des sels fondus sur le carbone, et indiqua que l'oxydation économique du carbone ne pouvait être réalisée que par l'emploi de l'oxygène atmosphérique. La pile en question est formée d'un récipient en fer de 6,5 centimètres de diamètre et 15 centimètres de profondeur placé à l'intérieur d'un manchon réfractaire, et chauffé au gaz à une température voisine du rouge. L'électrolyte est du manganate de soude obtenu simplement en ajoutant du bioxyde de manganèse à de la soude caustique en fusion.

L'électrode de charbon, qui constitue le pôle positif, plonge dans la masse fondue. La force électromotrice produite par cet élément est un peu supérieure à 1 volt.

La pile de W. W. Jacques, décrite en 1896 dans le *Harper's New Monthly Magazine*, est basée sur le même principe. Elle est également formée d'un récipient en fer jouant le rôle d'électrode négative et d'une lame de charbon plongeant simplement dans de la soude caustique fondue, traversée par un courant d'air.

Les deux appareils ne diffèrent donc que par la présence ou l'absence de peroxyde de manganèse. La force électro-motrice obtenue est sensiblement la même. D'après les expériences de Jacques (*Engineering Magazine*, juillet 1896), 1 livre (0,453 kil.) de charbon brûlé (dont 0,4 livre brûlé dans la pile et 0,6 livre pour le chauffage) a fourni 1336 watts-heure, ce qui correspond à un rendement de 32 %.

Une autre batterie, construite par Jacques, comprenait 100 éléments de 3,5 centimètres de diamètre et 30 centimètres de profondeur. Cette batterie donnait 90 volts et 16 ampères. Elle a pu alimenter 30 lampes à incandescence de 16 bougies pendant dix-huit heures. La consommation de charbon dans les éléments avait été de 81 livres, et le rendement dépassait 90 %. Mais ce chiffre ne tient pas compte de la force motrice nécessaire au fonctionnement de la pompe à air ni du charbon brûlé pour le chauffage de la batterie.

La pile de Willard Case a été présentée en 1887 à l'*American Institute of Electrical Engineers*. Elle

est formée de deux électrodes : l'une en carbone, enveloppée de charbon pulvérulent, contenue dans un vase poreux, l'autre en platine. Les deux électrodes sont plongées dans un récipient en verre de 2,5 centimètres de diamètre et 15 centimètres de hauteur contenant de l'acide sulfurique. Si, dans cet électrolyte, on introduit du chlorate de potasse, il se forme des composés oxygénés du chlore (?) très instables, qui se décomposent au contact du carbone. L'oxygène de ces composés agit sur l'électrode de charbon pour donner de l'acide carbonique sans qu'il soit besoin de chauffer l'électrolyte (?) Le chlore se porte à l'électrode de platine, et l'on obtient un courant dont la force électro-motrice, voisine de 3 volts, varie avec la nature du carbone et avec la proportion d'agent oxydant.

Electrolyse des bromures et des fluorures alcalins, par M. Heinr. Pauli (*Zeitschrift für Elektrochemie*, III, p. 474)

L'auteur a répété sur les bromures et fluorures alcalins les expériences de Œttel sur les chlorures [1].

La loi de formation des hypobromites et bromates paraît être sensiblement la même que celle qui régit la formation des hypochlorites et chlorates.

Par contre, l'électrolyse des fluorures alcalins n'a pas donné de sels oxygénés. La solution, après électrolyse, contenait de l'eau oxygénée, formée d'après l'équation :

$$Fl^2 + 2KOH = 2KFl + H^2O^2$$

La présence d'eau oxygénée a été reconnue par la réaction à l'éther et l'acide chromique.

Préparation électrolytique de l'iodoforme, par MM. K. Elbs et A. Herz (*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1898, p. 113.)

Depuis quelques années, la *Chemische Fabrik auf Actien*, anciennement E. Schering à Berlin, fabrique l'iodoforme, le bromoforme et le chloroforme par électrolyse des chlorures, bromures et iodures alcalins ou alcalino-terreux en présence d'alcool, d'aldéhyde ou d'acétone. L'opération se fait à chaud.

Pour la préparation de l'iodoforme, l'électrolyte doit être traversé, pendant toute l'opération, par un courant d'acide carbonique. En effet, la réaction ordinaire de préparation de l'iodoforme est la suivante :

$$CH^3CH^2OH + 10I + H^2O = CHI^3 + CO^2 + 7HI$$

Si cet iode est produit par électrolyse d'un iodure, l'alcali mis en liberté doit être saturé ; sinon il réagirait à neuveau sur l'iodoforme. C'est dans ce but que l'on injecte de l'acide carbonique pendant l'opération.

Les auteurs avaient déjà observé que l'on peut remplacer avantageusement le courant d'acide carbonique par une simple addition de carbonate alcalin à l'électrolyte. Dans le présent travail, les auteurs ont étudié les variations du rendement en iodoforme avec la température, la densité de courant, etc. Voici les conclusions de ce travail.

1) La température la plus convenable est comprise entre 60° et 70°C. Toutes les autres conditions restant les mêmes, la proportion d'acide iodhydrique formé augmente à mesure que la température s'élève.

2) Toutes les autres conditions restant les mêmes, le rendement en iodoforme décroît un peu et le rendement en acide iodhydrique croît beaucoup à mesure que l'on augmente la proportion de carbonate de soude dans l'électrolyte.

3) Le rendement en iodoforme diminue si la densité de courant excède 1 ampère par décimètre carré.

4) La meilleure méthode consiste à opérer sur une solution renfermant :

Carbonate de potasse	5 grammes
Iodure de potassium	10 »
Alcool	20 cent. cubes.
Eau	100 » »

Toutes les heures, on recueille l'iodoforme qui s'est déposé, et l'on rétablit le titre de la solution en iodure de potassium, alcool et carbonate de potasse.

5) Les résultats sont beaucoup moins bons si l'on remplace l'alcool par l'acétone. Dans aucune de leurs expériences, les auteurs n'ont pu obtenir d'iodoforme pur. Ce corps était toujours souillé d'iode et de dérivés iodés secondaires.

6) Les essais de préparation du bromoforme et du chloroforme par le même procédé ont donné des résultats négatifs.

Préparation de l'iodoforme par voie électrolytique, par MM. F. Fœrster et W. Meves (*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1898, p. 268.)

L'équation admise par Elbs et Herz :

$$C^2H^6O + 10I + H^2O = CHI^3 + CO^2 + 7HI.$$

est contredite par les auteurs, qui lui substituent la suivante :

$$C^2H^6O + 8I + H^2O = CHI^3 + H^2CO^2 + 5HI.$$

Elbs et Herz avaient opéré sans diaphragme. Fœrster et Meves prétendent, au contraire, augmenter le rendement en séparant les deux électrodes. D'après leurs essais, le rendement utile du courant (fraction du courant utilisé à la seule production d'iodoforme) n'est que de 49,8 % lorsqu'on opère sans diaphragme, et s'élève à 97 % lorsqu'on emploie un diaphragme.

Enfin, les auteurs confirment les résultats obtenus par Elbs et Herz relativement à la densité de courant. Avec une densité de courant de 1 ampère par décimètre carré, l'effet utile du courant est de 95-97 %. Il tombe à 80-95 % pour une densité de 2 ampères, et à 75-79 % pour une densité de 3 ampères.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1896, p. 802.

CHIMIE AGRICOLE

Sur les proportions et les propriétés des matières protéiques des graines de maïs.

Par **M. Thomas B. Osborne.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1897, p. 525.)

Suivant leur solubilité, les matières protéiques des graines de maïs se divisent en quatre catégories :

I. — Matière protéique soluble dans l'eau pure et ayant les propriétés des protéoses.

II. — Globulines insolubles dans l'eau pure, mais solubles dans des solutions salines.

III. — Matière protéique insoluble dans l'eau et les solutions salines, mais soluble dans l'alcool à 90-99 %.

IV. — Matière protéique insoluble dans l'eau, les solutions salines et l'alcool, mais soluble dans les alcalis et les acides étendus.

I. — Matière protéique soluble dans l'eau

En saturant de sulfate d'ammoniaque l'extrait aqueux de farine de maïs, il se forme un précipité soluble dans l'eau. Lorsque la solution de ce précipité est soumise à la dialyse, les globulines extraites de la farine à la faveur des sels minéraux solubles de la graine se précipitent *en majeure partie*. En chauffant à 80° la solution pour éliminer *complètement* les globulines, filtrant et précipitant la portion filtrée par de l'alcool en excès, on obtient une petite quantité d'une substance protéique qui donne la plupart des réactions caractéristiques des protéoses. Un dosage, exécuté récemment, a montré que le maïs ne renferme que 0,06 % de cette substance. La quantité obtenue était trop petite pour permettre l'étude complète de toutes ses propriétés, mais les observations suivantes ont été faites.

Traitée par une petite quantité d'eau, la substance entrait en solution, laissant un résidu insignifiant, ce qui dénotait l'élimination presque totale de matière protéique coagulable par l'alcool. La solution filtrée, étendue de son volume d'eau distillée et chauffée à l'ébullition, a donné un coagulum considérable, mais étendu du même volume d'une solution à 10 % de sel marin, elle n'a donné à l'ébullition qu'une opalescence. L'acide azotique a produit dans la solution aqueuse un précipité lourd qui s'est dissous presque entièrement à chaud en formant une solution jaune, et a réapparu par le refroidissement. En saturant la solution par le chlorure de sodium, il s'est formé un précipité dont la quantité a considérablement augmenté par l'addition d'acide acétique. La portion filtrée ne précipitait plus par l'acide azotique. La réaction du biuret a donné une coloration violette, et non rouge rosé, comme les protéoses. Mais cette réaction colorée a été probablement modifiée par la substance associée à la matière protéique. Le sulfate de cuivre n'a donné qu'un trouble avec la solution de cette protéose. Toutes ces réactions ne concordent pas complètement avec celles des protéoses obtenues par l'action des enzymes sur les matières protéiques naturelles. Il est possible que l'étude plus approfondie de cette classe de substances montrera que les soi-disant protéoses contenues dans les graines appartiennent à une classe de matières protéiques différentes de celles qui se forment d'ordinaire lors de la protéolyse.

Dans un travail antérieur, j'ai décrit une albumine retirée de certaines solutions débarrassées des globulines par dialyse prolongée, addition de 10 % de chlorure de sodium et précipitation par l'acide chlorhydrique très étendu. L'expérience acquise dans mes recherches récentes sur les matières protéiques végétales m'a conduit à la conclusion qu'il est extrêmement difficile et, dans beaucoup de cas, impossible de précipiter par la dialyse la totalité des globulines solubles. De plus, étant donné que la la composition de l' « albumine » ainsi obtenue concordait presque complètement avec celle d'une globuline très soluble retirée des mêmes solutions par dialyse prolongée, et que les deux substances se coagulaient à la même température, je suis presque certain qu'elles sont identiques et présentent une portion de globulines non précipitées par la dialyse. J'avais d'ailleurs mentionné que ce corps ressemblait, à certains égards, beaucoup plus à une globuline qu'à une albumine.

Dans le même travail, j'ai désigné comme une albumine des coagulums obtenus en concentrant des solutions supposées débarrassésś des globulines par dialyse el échauffement à 100°. J'ai constaté depuis que les protéoses provenant de différentes graines donnaient des coagulums dans des conditions analogues. Il semble donc presque certain que les graines de maïs ne renferment pas de véritable albumine.

II. — Matières protéiques solubles dans des solutions salines

En soumettant à la dialyse un extrait aqueux de farine de maïs, il se précipite une matière pcotéïque qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

Maysine :

Carbone	52,68
Hydrogène	7,02
Azote	16,76
Soufre	1,30
Oxygène	22,24
	100,00

Dans un travail fait en commun avec le professeur Chittenden, j'avais donné à cette matière protéique le nom de « myosine de maïs ». Mais l'étude plus approfondie des matières protéiques végétales a montré qu'on ne pouvait établir une distinction bien nette entre la myosine végétale et la vitelline végétale. Je propose donc maintenant d'appeler la matière protéique en question *maysine*, de *mays*, nom botanique de la plante. Cette globuline perd facilement, après précipitation, sa solubilité dans les solutions salines, et, pour cette raison, dans le travail qui vient d'être mentionné, la proportion de cette substance trouvée à l'analyse était au-dessous de la vérité. Une récente détermination dans la farine de maïs a donné une teneur de 0,25 %.

La maysine est aisément soluble dans des solutions salines très étendues, de telle sorte que l'eau l'extrait complètement de la farine de maïs.

Dissoute dans une solution à 10 % de chlorure de sodium, elle se coagule à la température de 70°.

Si, après avoir éliminé la maysine de l'extrait aqueux de la farine de maïs, on continue de dialyser l'extrait, il se précipite une petite quantité d'une autre globuline qui a pour composition :

Globulive de maïs :

Carbone	52,38
Hydrogène	6,82
Azote	15,25
Soufre	1,26
Oxygène	24,29
	100,00

Cette globuline n'existe qu'en très petite quantité dans le maïs. 23 kilogrammes de farine fine fournissent 4,1 gr. de globuline par dialyse et 3,4 gr. par précipitation au moyen de sel et d'acide, soit en tout 7,5 gr. ou 0,03 % de la farine employée. Ce nombre ne représente pas exactement la quantité total de de cette globuline contenue dans le maïs, vu qu'une partie en a sans doute été perdue par suite de l'insolubilisation de la globuline et de l'extraction incomplète. Toutefois, la teneur totale ne dépasse probablement pas 0,04 %.

Dissoute dans une solution à 10 % de chlorure de sodium, cette globuline se coagule par l'échauffement à 62°.

Après épuisement complet par l'eau, la farine de maïs, traitée par une solution à 10 % de sel marin, fournit une nouvelle quantité de globuline qui, soumise à la dialyse, se précipite en sphéroïdes bien développés. Cette globuline est identique au point de vue de sa composition et de ses réactions à l'édestine que j'ai trouvée dans différentes graines. L'analyse a accusé la présence de 0,06 % d'édestine dans la farine de maïs. La composition centésimale de l'édestine est celle-ci :

Édestine :

Carbone	51,43
Hydrogène	6,86
Azote	18,06
Soufre	0,86
Oxygène	22,79
	100,00

L'édestine est beaucoup moins soluble dans les solutions salines que les deux globulines décrites plus haut, et, pour cette raison, elle se précipite facilement à la dialyse de ses solutions. Elle se dissout facilement dans des solutions salines chaudes, mais, par le refroidissement, elle se dépose plus ou moins complètement, suivant la température et la concentration des solutions salines. Dissoute dans une solution à 10 % de chlorure de sodium, l'édestine se coagule partiellement au-dessus de 90°, mais, même à l'ébullition, la coagulation est loin d'être complète.

III. — Matière protéique soduble dans l'alcool

La farine de maïs fine, épuisée par l'alcool chaud, perd 0,8 % de son azote, ce qui représente 5 % de la matière protéique dénommée fibrine de maïs par Ritthausen, mais décrite pour la première fois en 1821, par Gorham, sous le nom de zéine. Une série de neuf analyses concordantes, faites sur le même nombre de préparations, a donné en moyenne les nombres suivants :

Zéine :

Carbone	55,23
Hydrogène	7,26
Azote	16,13
Soufre	0,60
Oxygène	20,78
	100,00

La zéine est une matière protéique remarquable à bien des points de vue. Elle se dissout abondamment dans l'alcool éthylique à 0,820 de densité en formant des solutions, qui, évaporées en couches minces, laissent des lames parfaitement transparentes de matière protéique.

Dans l'alcool *absolu*, de même que dans l'eau, la zéine est complètement insoluble, mais elle se dissout dans des mélanges d'eau et d'alcool suivant les quantités de chaque liquide. Le maximum de solubilité de la zéine correspond à la concentration de 85 à 95 %.

Dans l'alcool à moins de 50 %, la zéine est peu soluble. Les dissolutions de zéine dans l'alcool étendu laissent déposer la matière protéique par l'évaporation au fur et à mesure que la proportion d'eau dans la solution augmente. Les dissolutions de zéine dans l'alcool concentré se prennent au bout

d'un temps prolongé en une gelée transparente qui finit par se solidifier. La zéine est aisément soluble dans l'alcool méthylique à 95 °/₀ et dans l'alcool propylique du commerce.

La zéine se dissout abondamment dans la glycérine concentrée et chauffée à 150°. La solution se solidifie par le refroidissement à 20°. En solution glycérique la zéine peut être chauffée à 200° sans s'altérer d'une manière appréciable. Lorsqu'on étend d'eau cette solution, la zéine se précipite à l'état pulvérulent, et ce précipité est complètement soluble dans l'alcool.

La zéine est aisément soluble à chaud dans le phénol en formant des solutions qui abandonnent à l'évaporation des pellicules transparentes de zéine inaltérée. Elle se dissout également dans l'acide acétique glacial et reste, après évaporation du dissolvant au bain-marie, sous forme de lamelles transparentes.

Les solutions concentrées de zéine dans l'acide acétique glacial, jetées rapidement dans l'eau, fournissent de gros précipités cohérents qui conservent toutes les propriétés de la zéine.

La zéine est complètement insoluble dans une solution à 0,5 °/₀ de carbonate sodique et dans une solution à 0,2 °/₀ d'acide chlorhydrique, même étant chauffée pendant vingt-quatre heures à 40°.

Dans une solution à 0,1-2 °/₀ de potasse caustique, la zéine se dissout très facilement, mais, même chauffée pendant vingt-quatre heures à 40°, elle ne se convertit pas en alcali albumine, car le précipité obtenu en neutralisant les solutions ainsi traitées est oomplètement soluble dans l'alcool.

Les solutions alcooliques de zéine ne précipitent pas par le tannin, l'acide picrique, l'acide trichloracétique, l'acétate de plomb, l'azotate d'argent, le chlorure mercurique, le chlorure ferrique et l'iodure potassique mercurique. Additionnées d'azotate d'argent en solution alcoolique, les solutions alcooliques de zéine abandonnent à l'évaporation des pellicules minces qui prennent une coloration rouge intense sous l'action des rayons solaires. En ajontant de l'acide chlorhydrique en quantité considérable à une solution éthylique de zéine contenant beaucoup d'azotate d'argent, il ne se produit pas de précipité. Ce n'est qu'au bout d'un espace de temps assez prolongé que la solution se trouble graduellement. Mais si l'on fait bouillir le mélange d'acide chlorhydrique, de zéine et d'azotate d'argent, le trouble se produit immédiatement.

Traitée par une solution alcoolique de chlorure ferrique, la zéine ne subit pas d'altération visible; mais si l'on ajoute au mélange du ferrocyanure de potassium, il se produit une coloration bleue intense qui montre que le chlorure ferrique a été réduit du coup.

Le ferricyanure de potassium n'est pas réduit par la solution de zéine, même si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant plusieurs heures. Mise en digestion avec de la pepsine et de l'acide chlorhydrique, la zéine se transforme en protéoses et peptones.

Suivant Kjeldahl, la zéine dissoute dans l'alcool à 75 °/₀ a une rotation spécifique $[\alpha]_D = -35°$, et dans l'acide acétique glacial $[\alpha]_D = -28°$.

IV. — Matière protéique soluble dans les alcalis

Pour extraire la matière protéique soluble dans les alcalis, j'ai procédé comme suit :

100 grammes de farine de maïs très fine contenant 1,954 gr. d'azote, ont été épuisés successivement par une solution à 0,2 °/₀ de potasse caustique et par de l'alcool. Le résidu sec pesait 75 grammes et renfermait 0,1645 gr. d'azote. Il en résulte que 1,3755 gr. d'azote, comprenant celui de toutes les matières protéiques solubles, ont été extraits. Ce nombre, multiplié par le facteur 6,25, donne la quantité totale de matières protéiques solubles, soit 8,5969 gr. En soustrayant de ce nombre les matières protéiques déterminées antérieurement, soit 5 grammes de zéine, 0,39 gr. de globulines et 0,06 gr. de protéose, il reste 3,1469 gr. de matières protéiques insolubles dans les solutions salines et l'alcool, mais solubles dans la potasse étendue.

L'extrait alcalin obtenu a été bien filtré, neutralisé par l'acide acétique, le précipité a été séparé par le filtre, lavé à l'eau et épuisé à l'alcool chaud pour éliminer la zéine.

Le résidu a ensuite été redissous dans la potasse caustique étendue, la solution a été filtrée, précipitée par l'acide acétique, le précipité a été lavé à l'eau, à l'alcool chaud et finalement à l'éther. Après dessiccation à 110° jusqu'à poids constant, la substance a donné à l'analyse les nombres suivants :

Carbone	51,26	Soufre	0,90
Hydrogène	6,72	Oxygène	25,30
Azote	15,82		

Les données exposées plus haut montrent donc que 100 grammes de farine de maïs contenaient approximativement :

Matière protéique soluble dans KOH à 0,2 °/₀	3,15	gr. contenant	15,82	°/₀ Az	= 0,4983 gr.
Zéine	5	» »	16,13	»	= 0,8065 »
Globuline très soluble	0,204	» »	15,25	»	= 0,0061 »
Edestine	0,10	» »	18,10	»	= 0,0181 »
Maysine	0,25	» »	16,70	»	= 0,0417 »
Protéose	0,06	» »	17,00	»	= 0,0102 »
					1,3809 gr.
Azote non dissous par la potasse étendue					0,1645 »
Total					1,5454 gr.
Azote trouvé par l'analyse dans la farine					1.5450 »
Pourcentage moyen d'azote dans les matières protéïqnes du maïs					16,05 °/₀

Méthodes et réactifs propres à la détermination dans les sols de la quantité probable d'éléments nutritifs assimilables par les plantes.

Par **M. Walter Maxwell.**

(*Journ. Amer Chem. Soc.* 1897, p. 107).

En établissant une méthode, et en recherchant les réactifs destinés à reconnaître dans les sols la proportion d'éléments nutritifs assimilables par la plante, il faut nécessairement être guidé par la stricte observation des phénomènes par lesquels les matières insolubles des sols sont, jour après jour, transformées par la nature en composés qui peuvent être utilisés par la plante pendant sa croissance.

Ces phénomènes sont d'un ordre physique en même temps que physiologique, et, par cela même, le problème que nous avons en vue ne peut être considéré, *a priori*, au point de vue analytique seulement. La nature opère la dissolution des éléments de la terre par l'eau et aussi par certains acides qui existent dans la sève de l'organisme végétal vivant, acides que les racines dégagent et dont, dans l'état actuel de nos connaissances, le plus important paraît être l'acide carbonique. Plus importants encore sont les acides qui résultent de la décomposition des matières végétales dans le sol et à ses surfaces. Ces derniers acides sont de deux sortes: les acides organiques simples et les acides amidés. Dans la plante vivante et dans la plante morte en décomposition, les acides existants proviennent du carbone seul ou du carbone et de l'azote. Mais, lorsque la décomposition végétale est absolument complète, ces acides se résolvent eux-mêmes en composés minéraux : le carbone, en acide carbonique et l'azote des acides amidés en acide nitrique ou même en azote libre, formes simples sous lesquelles ces éléments ont été eux-mêmes pris dans l'atmosphère par l'organisme végétal. Il s'ensuit que la proportion de l'azote et celle du carbone existant dans la plante sont respectivement la mesure des quantités relatives des acides amidés et des acides à carbone seul pouvant se produire lors de sa décomposition, en même temps que celle de l'acide nitrique et de l'acide carbonique mis finalement en liberté, et qui pourront ensuite agir sur les éléments du sol.

La faible quantité d'acide sulfurique et la quantité plus faible encore d'acide phosphorique qui sont formés par le soufre des nucléines et par le phosphore des phospho-glycérides (lécithines), n'entreront pas en considération dans cette étude. Il en est de même de l'action alcaline du groupe amidogène (AzH^2) présent dans les acides amidés, qui a été reconnu dans ces recherches, et sur le rôle duquel l'auteur se réserve de parler ultérieurement. Etant donné le manque d'indications sur la quantité de carbone existant dans la matière même de la plante, les analyses ayant porté plutôt sur les constituants de cette matière, il fallait trouver une méthode indirecte d'évaluation pour le carbone, comme pour l'azote d'ailleurs. On y parvient en déterminant dans la plante la proportion des éléments qui la constituent ; d'un côté, ceux qui contiennent du carbone seulement, de l'autre ceux qui contiennent aussi de l'azote. Les premiers sont les corps appelés communément « matières extractives non azotées », la cellulose, et l'auteur y ajoute les matières grasses. Quant aux corps azotés, ce sont tous les composés protéiques.

Les proportions relatives de ces constituants azotés et non azotés, déterminées dans un grand nombre de représentants d'espèce végétale, sont indiquées dans la table suivante :

Nature des plantes	Nombre d'échantillons examinés	Matières protéiques	Cellulose et fibre	Matières extractives non azotées	Graisses
		°/₀	°/₀	°/₀	°/₀
1. Légumes et céréales. . . .	32	8,0	27,6	51,0	3,1
2. Racines et bulbes	14	13,9	10,5	64,5	3,1
3. Graines et autres semences .	45	12,9	2,3	79,5	4,4
Moyennes	91	11,6	13,5	65,2	3,5

Si, dans l'établissement des moyennes, l'on exclut la 3me série (celle des graines) pour la raison que graines et semences ne retournent pas, en général, directement au sol, ces moyennes restent cependant presque les mêmes, car la quantité considérable de matières extractives contenues dans les graines est contrebalancée par la petite quantité de cellulose qu'elles renferment. Les nombres du tableau ci-dessus montrent que, dans 91 échantillons de produits végétaux divers, on a:

Corps organiques non azotés . . . . 82,2 °/₀
» azotés . . . . 11,6 »

Les composés organiques non azotés, en y comprenant la petite quantité de matières grasses, peuvent être considérés comme contenant 6 atomes de carbone ($C^6H^{10}O^5$). Les matières protéiques dans lesquelles l'analyse indique 16 °/₀ d'azote et 54 °/₀ de carbone sont, en somme, des composés qui contiennent (étant donné le rapport des poids atomiques de l'azote et du carbone) 3 parties de carbone pour 1 partie d'azote. On peut donc représenter la proportion de carbone et d'azote existant dans les plantes de la manière suivante :

	Unités de carbone
Corps organiques non azotés	82,2 °/₀ × 60 = 493,2
» azotés	11,6 » × 3 = 34,8
Total	528,0

	Unités d'azote
Corps organiques azotés	11,6 °/₀ × 1 = 11,6
Total	11,6

Ces nombres prouvent que, dans les plantes, les racines et les graines étudiées, on est en présence de 45 parties de carbone pour 1 partie d'azote. Par conséquent, lors de la décomposition de ces organismes, il se produira finalement 45 parties d'acide carbonique et 1 partie seulement d'acide nitrique.

L'acide nitrique a un pouvoir dissolvant bien plus prompt que l'acide carbonique et il dissout rapidement les matériaux qui composent le sol tant qu'il n'est pas saturé. La durée et la mesure de son action, cependant, sont déterminées par la qualité des éléments basiques qui se trouvent en présence; elle ne peut se continuer que jusqu'au moment où il se trouve neutralisé. De plus, l'acide nitrique est mono-atomique, tandis que l'acide carbonique est un acide diatomique. Cette faculté de ce dernier double le pouvoir dissolvant des 45 parties de carbone, et rabaisse l'action possible de l'unité d'acide nitrique à la $\frac{1}{90}$ partie de l'unité d'acide carbonique, à condition toutefois que ces deux acides n'agissent sur les matières basiques du sol que jusqu'à leur neutralisation.

Un mot au sujet du dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl-Gunning.

Par **M. W. Wedemeyer.**

(*Chemiker Zeitung*, 1898, nº 4, p. 21).

J. W. Gunning (1) avait proposé, en 1889 déjà, l'addition de sulfate potassique pour activer la transformation de l'azote en ammoniaque.

A. Atterberg (2) avait confirmé la justesse de cette modification, de même que C. Arnold et l'auteur de cette notice (3), qui tous se sont prononcés en sa faveur; d'autres chimistes encore l'ont soumise à un examen critique et sont arrivés aux mêmes conclusions favorables. Aussi, la méthode est-elle officiellement adoptée, depuis 1893, par les stations agricoles des Etats-Unis.

Tout récemment j'ai recommencé l'étude de cette question, et j'ai soumis à l'examen un grand nombre de produits que l'on rencontre le plus souvent dans les laboratoires agricoles; et en m'appuyant sur les résultats obtenus, je ne peux m'empêcher de recommander vivement, de nouveau, l'emploi du sulfate potassique.

L'inspection du tableau ci-dessous permet de constater la grande économie de temps que l'on réalise, économie qui compense largement le prix de 10 à 15 grammes de sulfate potassique.

Pour opérer la décomposition, j'ai fait usage de la recette prescrite par les stations agricoles allemandes, c'est-à-dire l'acide sulfurique concentré, additionné d'anhydride phosphorique et de mercure métallique, et j'ajoutais à 20 centimètres cubes d'acide 10 grammes de sulfate potassique. Dans le cas où l'on a affaire à des substances qui moussent fortement, il convient de n'ajouter le sulfate potassique que lorsque le liquide est déjà en ébullition tranquille.

Après que le liquide est devenu incolore, terme de la décomposition, on l'enlève du feu, on laisse reposer 5 à 10 minutes et on transvase dans la cornue de distillation.

	Durée de la décomposition	Dosage de l'azote	
		Trouvé en employant le sulfate potassique %	Trouvé sans l'emploi de sulfate potassique %
Guano de poissons	19 minutes	8,58	8,61
»	18 »	7,45	7,50
»	23 »	9,44	9,51
»	24 »	7,90	7,86
»	22 »	8,47	8,45
»	26 »	9,76	9,80
Poudre d'os	28 »	4,14	4,11
»	18 »	4,34	4,34
Poudre de viande	19 »	7,31	7,28
»	22 »	8,88	8,84
»	26 »	9,04	9,10
Poudre de cornes	25 »	1,35	1,33
»	27 »	1,70	1,73
Tourteau de maïs	26 »	4,23	4,18
Déchets de riz	20 »	2,70	2,69
Farine d'arachides	23 »	7,16	7,16
Caséine	35 »	13,89	13,94
Fiente de bœuf	33 »	0,32	0,31
Urine de bœuf	30 »	0,91	0,91
Albumine cristallisée	30 »	16,59	16,55

La décomposition, en l'absence de sulfate potassique, a exigé 2 heures, en moyenne; cependant la fiente de bœufs a nécessité 3 heures 1/2. J'ai fait également toute une série d'essais pour voir jusqu'à quel point l'anhydride phosphorique pouvait être remplacé par le sulfate cuivrique moins cher. Les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants; seulement la décomposition demande, en présence de sulfate cuivrique, un peu plus de temps, 10 à 15 minutes.

(1) *Zeitsch. anal. Chem.* 1889, 28, 188. — (2) *Chem. Ztg.* 1890, 14, 509. — (3) *Zeitschr., anal., Chem.*, 1891, 31, 525.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 juillet. — Sur la décomposition de l'acide azotique par la chaleur à des températures peu élevées. Note de M. Berthelot.

L'acide azotique pur ne se décompose pas à la température ordinaire, dans l'obscurité. Cependant si l'on chauffe à 100°, il se décompose peu à peu. Si l'on prend un acide plus hydraté $AzO^3H + 2,7\ H^2O$ la décomposition par la chaleur a 100° est très petite. La thermochimie donne l'explication de ce fait. La décomposition de l'acide étendu demeure endothermique et absorberait plus de chaleur que celle de l'acide pur. Il résulte de cela que l'hydratation accroît la stabilité de l'acide azotique.

— Sur la compressibilité de l'air considéré comme mélange gazeux. Note de M. Amagat.

Si on détermine pour diverses températures les isothermes des gaz oxygène, azote et air jusqu'à des pressions de 3000 atmosphères, on constate que sous ces pressions, les volumes occupés par les masses-unités d'oxygène et d'azote deviennent relativement très accentuées ; les divergences qu'on devra constater pour un mélange d'oxygène et d'azote comme celui qui constitue l'air seront donc très sensibles et il sera donc possible de vérifier si dans l'air, l'azote et l'oxygène se compriment comme s'ils étaient seuls, non à la pression qu'ils ont dans le mélange, mais à celle du mélange même. Or, pour la tempéarture 0° l'expérience démontre que de 100 à 3000 atmosphères le volume occupé par l'air est sensiblement égal à la somme des volumes qu'occuperaient séparément l'azote et l'oxygène dans la masse-unité d'air sous la même pression. (La masse-unité est pour chaque gaz celle qui occupe l'unité de volume à 0° sous la pression atmophérique).

— MM. Perrier et Filhol sont désignés pour représenter l'Académie à l'inauguration de la statue élevée à Malines à la Mémoire de P. J. Van Beneden.

— Sur les systèmes d'équations différentielles auxquelles satisfont les fonctions quadruplement périodiques de seconde espèce. Note de M. Martin Krause.

— Sur un mode d'entretien du pendule. Note de M. Guillet.

— Sur le passage des ondes électromagnétiques d'un fil primaire à un fil secondaire qui lui est parallèle. Note de M. Gutton.

— Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline. Note de M. Job.

On a déjà signalé l'action des oxydants sur la dissolution de cobalt dans les carbonates alcalins. Il se produit une belle couleur verte. Quel est dans cette liqueur le rapport du cobalt à l'oxygène fixe ? Si l'on réduit par le pyrophosphate ferreux cette liqueur, on constate que le composé de cobalt répond à la formule Co^2O^3. En appliquant la méthode qui vient de servir à la fixation de la formule d'oxydation du cobalt en liqueur alcaline, on peut doser ce métal en présence du nickel et du fer au maximum car le nickel et le fer ne sont pas réduits par le pyrophosphate ferreux. On ajoute donc au mélange des trois corps du réactif ferreux, le cobalt seul est réduit, on dose la quantité de sel ferreux non oxydé, on en déduit celle de cobalt contenu dans la liqueur qui a été préalablement additionnée de bicarbonate de potasse et d'eau oxygénée en excès pour oxyder complètement le cobalt.

— Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins, des métaux du groupe du platine : Composés du rhodium. Note de MM. Joly et Leidié.

Conclusions. — L'existence d'un oxyde de rhodium RhO^2 avait été soupçonnée par Claus, mais la constitution ne lui avait pas été connue, car il hésitait à lui donner la formule RhO^2 ou une formule double $Rh^2O^4 = RhO,RhO^3$.

La formation de composés salins engendrés par cet oxyde RhO^2 ou plutôt par les produits de condensation de son hydrate, l'acide rhodeux $RhO^3 = RhO(OH)^2$, savoir par :

l'acide hexarhodeux.	$6(RhO(OH)^2) + 5H^2O$
» octorhodeux.	$8(RhO(OH)^2) + 7H^2O$
» dodécarhodeux	$12(RhO(OH)^2) + 11H^2O$

est un argument en faveur de la formule RhO^2 des peroxydes, et une preuve de la fonction acide de ce corps : les rhodites $6RhO^2K^2O.8RhO^2\ Na^2O$, $12RhO^2.BaO$, correspondent respectivement à ces divers hydrates condensés.

2° La formation de ces sels peut être représentée par l'une des deux équations suivantes basées sur l'analyse des produits de décomposition :

$$2\left[Rh^2(AzO^2)^{12}K^6\right] = (6RhO^2K^2O) + 6AzO^2K + 10AzO^3K + 3Az + 17AzO$$
$$2\left[Rh^2(AzO^2)^{12}K^6\right] = (6RhO^2K^2O) + 4AzO^3K + 12AzO^3K + 5Az + 15AzO.$$

3° Les rhodites constituent un point de rapprochement entre le rhodium et d'autres métaux auxquels on a déjà comparé ce métal, comme par exemple, le chrome, le cobalt, le manganèse ; ils sont en effet analogues aux chromites, cobaltites et manganites préparés par G. Rousseau.

4° La préparation de ces rhodites a fourni un exemple de plus en faveur du caractère général de la réaction déjà appliquée aux composés analogues du ruthénium et de l'iridium, savoir la formation de composés peroxydés (à l'état de sels) due à la décomposition pyrogénée de certains azotites doubles alcalins de ces métaux.

— Sur la production d'un bleu de tungstène provenant de la réduction des tungstates au feu de cuisson de la porcelaine. Note de M. Granger.

Les différentes recherches entreprises par l'auteur, pour arriver à obtenir une couverte au tungstène l'ont amené à employer un tungstate suffisamment acide tel que $M^2O.4TuO^3$. Pour avoir un produit d'une fusibilité convenable, c'est-à-dire pouvant glacer sans couler le long des parois, M. Granger a formé sa couverte d'un tungstate mixte de baryum et de sodium, le tungstate de baryum étant trop réfractaire et le tungstate de sodium trop fusible (ce tungstate mixte est toujours un tétratungstate. En cuisant de la porcelaine avec cette couverte vers 1250° au feu réducteur, on obtient des teintes bleues, allant du bleu clair à l'indigo. Suivant les proportions des bases, la quantité de couverte posée, le ton variera; en outre, par l'addition de borax ou de phosphates, on pourra produire des changements.

— Sur les terres yttriques provenant des sables monazités. Note de M. Urbain.

L'emploi de l'acide éthylsulfurique a permis de séparer les mélanges complexes obtenus sous forme d'éthylsulfates en groupes de corps sur lesquels les autres méthodes indiquées deviennent plus aisément applicables. La présence inévitable de portions intermédiaires tient principalement à ce que les composants de l'yttria brute ne se séparent pas les uns des autres d'une manière également nette. S'il est aisé d'obtenir des dissolutions renfermant de l'erbium exempt d'holmium, il est extrêmement difficile d'éliminer complètement l'erbium des fractions riches en holmium. De même, si les terbines sont rejetées très aisément dans les têtes, l'yttrium se dissémine dans presque toutes les fractions. L'existence, précédemment indiquée, d'une limite inférieure de fractionnement de poids atomique moyen 97 tient uniquement à la difficulté que l'on éprouve à séparer l'yttrium des petites quantités de terbines. Dans les queues du fractionnement des éthylsulfates qui ne renfermaient plus que de l'yttrium, de l'erbium vrai et de l'ytterbium, l'auteur a pu isoler aisément de l'yttrium à poids atomique voisin de 89 par des précipitations par l'ammoniaque. Par cristallisations multipliées des têtes de fractionnement des éthylsulfates (poids atomique initial 97) les différentes fractions transformées en oxydes présentèrent des teintes variant de l'orangé foncé (tête) au blanc légèrement rosé (queues). Ces derniers renfermaient une trace d'erbine qu'on élimina par la cristallisation des oxalates dans l'acide nitrique; les dernières eaux-mères de ce fractionnement étaient de l'yttrium à poids atomique 89. Les oxydes colorés appartenant au groupe des terbines furent caractérisés par leurs formiates peu solubles. Toutefois, ils ne perdaient par la calcination dans l'hydrogène qu'une fraction à peine sensible de leur poids. Cette matière est encore complexe, mais les recherches précédentes prouvent que l'yttria des sables monazités renferme surtout de l'yttrium à poids atomique 89 et qu'il n'existe pas d'élément dont le poids atomique serait égal à environ 100 ou 97.

— De l'action bromante du bromure d'aluminium dans la série acyclique. Note de M. Mouneyrat.

Le bromure d'aluminium réagit sur les carbures bromés de la série acyclique de la même manière que le chlorure d'aluminium sur les dérivés chlorés.

— Sur quelques éthers carboniques mixtes phényliques alcooliques. Note de MM. Cazeneuve et Morel.

Par l'ébullition du carbonate de phényle au sein de divers alcools (méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, isobutylique, isoamylique, allylique) avec de l'urée ou de la pyridine, on obtient des éthers mixtes qui présentent des anomalies singulières. Dans la série homologue des alcools précités, tout d'abord les points d'ébullition ne croissent pas avec le poids moléculaire, contrairement à la règle générale. Ce point d'ébullition varie peu d'un éther mixte à l'autre sous pression réduite aussi bien que sous pression normale, il n'est pas très fixe pour chaque éther, en raison d'une faible décomposition. Sous pression normale, ces éthers bouillent autour de 220° et sous pression réduite (30 millimètres) autour de 120°. De plus, la densité à 0° de ces éthers mixtes, au lieu de croître avec le poids moléculaire, décroît au contraire du carbonate de phényle-méthyle au carbonate de phényle-méthyle-amyle.

On retrouve ici cette particularité contraire à la règle générale dans la série des carbonates doubles des alcools.

— Vitesse de saponification des éthers phosphoriques. Note de M. Cavalier.

— Action des chlorures de tétrazodiphényl, tétrazodiorthotolyl-tétrazodiorthoanisyl sur les cyanacétates de méthyle et d'éthyle. Note de M. Favrel.

Par l'action des cyanacétates de méthyle et d'éthyle sur les tétrazos indiqués dans le titre, on obtient des dihydrazones Ainsi en ajoutant une solution de 22,6 gr. de cyanacétate d'éthyle dissous dans 50 grammes d'alcool, dans le chlorure de tétrazodiphényle obtenu avec 18,4 gr. de benzidine, on obtient, en additionnant peu à peu de soude étendue, un précipité jaune insoluble dans les dissolvants habituels qui ne cristallise que de ses dissolutions chaudes dans l'aniline. Ce corps, qui est le diphényldihydrazonecyanacétate d'éthyle fond à 204-206°, il se dissout dans les alcalis et fournit des combinaisons qui cristallisent difficilement. On obtient de même les dérivés du tétrazoditolyl et du tétrazodianisyl.

— Recherches sur le phosphore urinaire. Note de M. Jolly.

Il n'existerait pas comme l'avaient affirmé MM. Lépine et Aubert de phosphore non oxydé dans l'urine. Le phosphore trouvé après précipitation des phosphates à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien paraît dû à des combinaisons organiques phosphorées.

— Présence de la chlorophylle dans un Nostoc cultivé à l'abri de la lumière. Note de MM. Etard et Bouilhac.

— Sur un produit de dédoublement de l'albumine. Note de M. Albahary.

En traitant 100 grammes d'albumine d'œuf desséchée et finement pulvérisée, mélangée à 20 grammes de phosphore rouge par 90 grammes d'iode et 20 centimètres cubes d'eau, on obtient un précipité qui se dissout dans les alcalis, mais qui ne contient pas d'halogène. Ce corps donne un sel sodique cristallisé. Il donne un picrate et un sel d'or parfaitement cristallisés.

— Action de la bactérie du sorbose sur le sucre de bois. Note de M. Bertrand.

La bactérie du sorbose cultivée sur une décoction de levure additionnée de xylose transforme ce sucre presque totalement en acide xylonique.

— Nouvelles observations biologiques sur la vie coloniale des Tuniciers fixés (Botrylles et Botrylloïdes). Note de M. Pizon.

— Réaction alcaline des chambres et galeries des nids de fourmis. Durée de la vie des fourmis décapitées. Note de M. Janet.

— Amélioration de la carotte sauvage, par sa greffe sur la carotte cultivée. Note de M. L. Daniel.

— Résultats des ascensions des trois ballons-sondes lancés à Trappes le 8 juin. Note de M. Teisserenc de Bort.

— MM. Berget et Décombe demandent l'ouverture du pli cacheté déposé le 24 janvier 1898, contenant une note sur un moyen d'éviter les collisions en mer en temps de brume par un appareil à ondes électriques servant d'avertisseur.

— M. Aug. Rateau adresse quelques indications sur un projet d'appareil qui permettrait d'obtenir la vision stéréoscopique en cinématographie.

— M. Andeer adresse une note intitulée : « Les ostioles dans la nature organique et leur fonction biologique. »

Séance du 18 juillet. — Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques. Note de M. Berthelot.

La mesure des énergies lumineuses transformables en énergies chimiques doit être obtenue par l'étude des réactions endothermiques, ce qui exclut les phénomènes d'oxydation ou de combinaison susceptibles de dégager de la chaleur. Ces réactions ne doivent être réversibles, ni sous l'influence de la lumière, ni sous l'influence seule des affinités chimiques agissant à la température ordinaire. Cette mesure s'applique seulement à l'effet des radiations absorbables par le corps décomposé, radiations spéciales suivant chaque substance mise en expérience. Les effets chimiques produits par la lumière ne sauraient être ajoutés, de façon à permettre d'en faire la sommation, que si l'on opère sur des systèmes fluides. Les systèmes solides sont impropres à la mesure des énergies photochimiques, parce que l'action ne s'exerce qu'à leur surface. L'action photochimique est analogue à l'action chimique de l'échauffement dans la plupart des cas ; mais elle se produit à une température plus basse, susceptible de donner naissance à des composés qui seraient instables à une plus haute température.

— Le Terfezia Leonis dans les Landes. Note de M. Ad. Chatin.

— Résultats des récents sondages pour la recherche de la houille dans le Nord de la France. Note de M. Gosselet.

— M. Alb. Gaudry présente une note « Sur Travaux scientifiques de Victor Lemoine et particulièrement sur ses découvertes à Cernay ».

— M. Mosso est nommé membre correspondant pour la section de médecine et de chirurgie en remplacement de feu M. Tholozan.

— M. Hordé adresse une note sur un appareil déterminant la position exacte d'un corps étranger dans une partie quelconque du corps.

— M. Louvet adresse une note « Sur la possibilité de diriger les ballons ».

Le Comité formé à Côme pour célébrer le centenaire de la découverte de la pile par Volta en 1799 invite l'Académie à se faire représenter à la solennité qui aura lieu à Côme en 1899.

— Sur un théorème de M. Cosserat. Note de M. Tzitzéica.

— Sur l'équilibre d'élasticité d'un bandage pneumatique. Note de M. Lecornu.

— Télégraphie sans fil et collisions en mer. Note de M. Ed. Branly.

— Sur les rayons cathodiques. Note de M. Villard.

— Sur une substance radio-active nouvelle contenue dans la pechblende. Note de M. P. Curie et M. S. Curie.

Les auteurs ont retiré de la pechblende une substance radio-active, voisine du bismuth par ses propriétés chimiques, mais dont on n'a pas pu encore la séparer. Ce nouveau corps est dénommé « Polonium » par les auteurs de sa découverte. Chose remarquable, cette substance examinée par M. Demarçay ne présente aucune raie spectroscopique caractéristique en dehors de celle due aux impuretés.

— Décomposition des phosphates monobarytique et monocalcique par l'eau à 100°C. Note de M. Viard.

La décomposition par l'eau à 100° suit la même marche que la décomposition par l'eau froide étudiée par M. Joly ; les nombres seuls diffèrent.

— Sur le sulfure de magnésium anhydre et cristallisé. Note de M. Mourlot.

On obtient ce sulfure par l'action du sulfure d'étain sur le chlorure de magnésium anhydre ou par fusion du sulfure de magnésium amorphe. Sulfure anhydre cristallisé D = 1,85.

— Echange des halogènes entre eux dans la série aromatique. Note de M. Thomas.

Le chlorure ferrique anhydre permet d'obtenir des dérivés chlorés en agissant comme le chlorure d'aluminium ou bien en perdant du chlore et en passant à l'état de chlorure ferreux. Non seulement avec ce réactif on peut préparer toute la série des dérivés chlorés du benzène, mais il permet de faire des substitutions chlorées dans les dérivés bromés. Ainsi le bromure de phényle donne le chlorobromophène $C^6H^4Cl.Br^4$; même il peut y avoir remplacement du brome par du chlore.

— Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur l'isobutyl phénol para. Remarques sur la bromuration des phénols. Note de M. Bodroux.

Dans l'action du brome en excès en présence du bromure d'aluminium, sur le para-isobutylphénol, il y a scission de la molécule et production de pentabromophénol. Il résulte de ce fait que le brome effectue toutes les substitutions possibles en respectant le groupement oxhydryle. Si une chaîne laté-

rale est attachée au noyau par un groupement $(CH)^{III}C^{IV}$ elle est détruite, un atome de brome prend sa place dans le noyau. La chaîne, au contraire, est respectée si l'union se fait par l'intermédiaire d'un groupement $(CH^2)^{II}$.

— Sur les dicétones du tétrahydro-β-oxazol dérivées des phénylméthanes de quelques oxyacides. Note de M. Lambling.

Si on traite par l'isocyanate de phényle des éthers alcools du type $R - CH.OH - CO^2R'$, on obtient des phénylméthanes de formule

$$R - CHO - COAzH - C^2H^5 \quad (\text{avec } CO^2R' \text{ lié à } CHO)$$

Ces éthers saponifiés donnent des acides qui, bouillis avec de l'eau, fournissent, par déshydratation, des anhydrides internes du type

$$R - CHO - COAz - C^6H^5 \quad (\text{avec } CO \text{ lié à } CHO \text{ et à } Az)$$

qui représentent les dicétones du tétrahydro-β-oxazol

$$\begin{matrix} & & O & & \\ H \diagdown & & & & \\ & C & & CO & \\ R \diagup & & & & \\ & OC & \text{———} & AzC^6H^5 & \end{matrix}$$

L'auteur décrit un certain nombre de ces dicétones. Celle dérivée de la phényluréthane de l'acide lactique est en aiguilles microscopiques fusibles à 141°. Le dérivé de la phényluréthane de l'acide trichlorolactique est en aiguilles fusibles à 202°. La dicétone de la phényluréthane de l'acide phénylglycolique est en aiguilles qui fondent à 122°. La dicétone de la phényluréthane de l'acide α-oxyisobutyrique est en tablettes quadrangulaires fondant à 118-119°.

— Sur le dosage de l'acide phosphorique. Note de M. Vignon.

L'auteur maintient la méthode qu'il a indiquée à propos du dosage de l'acide phosphorique, en réponse à la note publiée à ce sujet par M. Lasne.

— Sur l'existence, dans l'orge germée, d'un ferment agissant sur la pectine. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

La diastase de l'orge germée mise en contact avec la pectine extraite de la racine de gentiane, la dissout et saccharifie. Ce ferment n'a pu être isolé.

— Sur l'origine du polypide des Bryozoaires ectoproctes marins. Note de M. Calvet.

— Sur les Géphyriens des grands fonds de la mer, recueillis par le Travailleur et le Talisman. Note de M. Roule.

— Sur les graines dé Pharcolus attaquées par le Colletrichum Lindemuthianum : Br. et C. Note de M. Gain.

— Sur le déplacement vers l'Est des cours d'eau qui rayonnent du Plateau de Lannemezan. Note de M. Fabre.

— Sur les applications cliniques de la radiographie. Note de M. Garrigou.

— Contenu d'un pli cacheté « Sur des photographies colorées obtenues directement ». déposé par M. Devalez.

— M. Somzée appelle l'attention de l'Académie sur une brochure qu'il a publiée en 1887 sur » Les collisions en mer et les moyens de les éviter. »

— M. Foix adresse une Note relative à la propagation des ondes sphériques lumineuses.

— M. Lebert adresse une Note relative à un bolide observé au Havre, le 4 juillet 1898.

Séance du 25 juillet. — Sur le calcul numérique des coefficients dans le développement de la fonction perturbatrice. Note de M. Callandreau.

— La thermogénèse dans le tétanos. Note de MM. D'Arsonval et Charrin.

— Note relative à la chaleur animale, par M. Blanchard.

— M. Vanneçon soumet au jugement de l'Académie une Note sur la direction des aérostats.

— M. Le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance une brochure de M. Lootens, intitulée : « Recherches expérimentales sur la formation du son dans les instruments à bouche de flûte. »

— Sur un théorème de M. Poincaré. Note de M. Zaremba.

— Sur l'absorption de la lumière produite par un corps placé dans un champ magnétique. Note de M. Righi.

— Résistance électrique au contact de deux disques en même métal. Note de M. Ed. Branly.

— Mesure de la vitesse des particules électrisées dans la décharge par la lumière ultra-violette. Note de M. Buisson.

— Sur la détermination de l'arsenic dans l'antimoine et dans les métaux. Note de M. Ducru.

Voici la méthode qui est celle au chlorure ferrique. La prise d'essai, 5 grammes environ, grossièrement pulvérisée, est introduite dans une cornue tubulée, ou un ballon à distillation fractionnée avec 100 centimètres cubes de chlorure ferrique, et 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur au titre ordinaire ($D = 1,17$). La cornue est reliée à réfrigérant et terminée par un tube plongeant dans un flacon gradué au fond duquel on a mis environ 50 centimètres cubes d'eau. On distille; l'antimoine se dissout rapidement, et, chaque fois que 100 centimètres cubes ont distillé, on ajoute dans la cornue par un tube à entonnoir 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on a ainsi recueilli 300 centimètres cubes, tout l'arsenic se trouve généralement dans le liquide distillé. Il passe un peu d'antimoine, on le sépare par une seconde distillation. Le récipient est lavé avec de l'acide chlorhydrique que l'on ajoute au liquide recueilli, on a ainsi 400 centimètres cubes que l'on distille jusqu'à ce que l'on en ait recueilli 300 centimètres cubes. On peut abréger notablement la durée de la seconde distillation en ajoutant préalablement à la solution chlorhydrique 50 à 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; il suffit alors de distiller 150 centimètres cubes, on vérifie alors que

tout l'arsenic a bien passé. La dissolution chlorhydrique obtenue est étendue d'eau et précipitée par l'acide sulfhydrique, le précipité de sulfure d'arsenic est lavé à la manière ordinaire et pesé sur le filtre ou sur capsule tarée. La solution de chlorure ferrique se prépare en dissolvant 150 grammes de fer par litre. On attaque 800 grammes de pointes de Paris par un mélange de 2 litres d'acide chlorhydrique pur et deux litres d'eau ; l'attaque terminée, on chasse du liquide l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on fait passer à travers le liquide un courant de chlore jusqu'à transformation complète en sel ferrique, et l'on chasse l'excès par un courant d'air à la manière ordinaire. Enfin, on complète au volume de 5 litres en ajoutant de l'acide chlorhydrique pur.

— Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents. Note de M. José Rodriguez Mourelo.

Il résulte de cette Note que le sulfure de strontium n'est phosphorescent que par des impuretés comme un peu de sulfate, et présente en même temps un état d'agrégation particulier.

— Recherche et dosage de l'alcool méthylique. Note de M. Trillat.

Le procédé de dosage est basé sur la condensation du méthylal formé dans l'oxydation de l'alcool à analyser par le bichromate avec la diméthylaniline. Le produit condensé est ensuite oxydé et donne une coloration bleue. On mélange 20 centimètres cubes d'alcool dans un ballon avec 300 centimètres cubes d'eau contenant 30 grammes de bichromate. On refroidit et on ajoute lentement de l'acide sulfurique 1/4, 100 centimètres cubes, on distille, on rejette les premières portions qui ne contiennent que de l'aldéhyde acétique. On sature le distillat avec de la soude, on redistille et on recueille 400 centimètres cubes. On prend 100 centimètres cubes du liquide distillé, on ajoute 2 centimètres cubes de diméthylaniline et 1 centimètre cube d'acide sulfurique 1/10, on chauffe 5 heures au bain-marie à 65-70° C. On rend alcalin, chasse l'excès de diméthylaniline par un courant de vapeur d'eau, et on oxyde le produit par le bioxyde de plomb en présence de l'acide acétique. On obtienl ainsi la coloration bleue.

— Sur les aloïnes, Note de M. Léger.

La barbaloïne se dissout facilement dans HCl et HBr, l'eau la précipite de cette solution. Avec le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, la barbaloïne donne de la trichlorobarbaloïne. Chauffé avec des chlorures acides, ce dérivé trichloré donne des composés triacides ; on obtient ainsi la triacétyltrichlorobarbaloïne et la tribenzoyltrichlorobarbaloïne. La barbaloïne contient donc trois hydroxyles qui sont phénoliques, car elle donne une coloration verte avec le perchlorure de fer ; de l'acide carbonique et de l'acide oxalique, ainsi que du tétrabromure de carbone lorsqu'on la traite par l'hypobromite de sodium en excès.

Cette dernière réaction est commune à toutes les aloïnes et à beaucoup de phénols.

A côté de la barbaloïne se trouve l'isobarbaloïne que l'on obtient dans les dernières fractions de la cristallisation du mélange des aloïnes. Elle cristallise en aiguilles d'un jaune plus pâle que la barbaloïne. Elle donne un dérivé trichloré et des dérivés triacétylés et tribenzoylés.

— Etude sur l'acide phosphorique dissous par les eaux du sol. Note de M. Schlœsing fils.

Le fait principal mis en évidence par les résultats contenus dans cette note, c'est que, dans une même terre, considérée à une même époque, le titre de la dissolution en acide phosphorique est presque constant et indépendant de la proportion d'eau constituant l'humidité.

— Sur la composition et la valeur alimentaire du millet. Note de M. Balland.

Par sa composition, le millet se rapproche beaucoup du maïs ; comme lui, il est riche en graisses et en azote, c'est donc physiologiquement un aliment plus complet que le blé.

Voici les plus grands écarts constatés dans la composition des millets examinés (millets d'Afrique, de France, d'Italie, de Turquie).

	Minimum pour 100	Maximum pour 100
Eau	10,10	13
Matières azotées	8,98	15,04
» grasses	2,20	7,30
» sucrées amylacées	57,66	66,33
Celluloses	3,00	10,23
Cendres	1,40	6,00
Acidité	0,055	0,098

— Contribution à l'étude du rôle du nucléole. Note de M. Pizon.

— Sur les diverses phases de développement d'une nouvelle espèce de Sarcina. Note de M. Roze.

— Sur un *Lepidodendron* silicifié du Brésil. Note de M. Zeiller.

— Méningo-encéphalo-myélite aigue déterminée chez le chien par le bacille de la septicémie du cobaye. Note de MM. Physalix et Claude.

— Sur le tourbillon polaire. Note de M. A. Poincaré.

— Sur l'adhérence des bouillies cupriques utilisées pour combattre les maladies cryptogamiques de la vigne. Note de MM. Guillon et Gouirand.

— M. Vinot transmet à l'Académie le résumé des communications d'un grand nombre d'observateurs sur l'éclipse de lune du 3 juillet 1898.

— M. Massoni adresse un Mémoire intitulé : « Nouvelles considérations sur la pesanteur et l'attraction universelle. »

— M. E. Marceau adresse une Note sur les causes que produiraient les marées.

Séance du 1er août. — Nouvelles recherches sur les miroirs de verre doublé de métal dans l'antiquité. Note de M. Berthelot.

Dans cette note, M. Berthelot donne la description de quelques miroirs trouvés dans des fouilles pratiquées en Bulgarie et en Egypte. Ces miroirs sont constitués par une feuille de verre très mince sur lequel on a coulé du plomb industriellement pur, en couche très mince formant enduit et constituant le miroir.

— M. Roze adresse la description et le dessin d'un appareil qu'il appelle « aviateur mixte. »

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : « L'annuaire des marées des côtes de France pour l'année 1899, publié par MM. Hatt et Rollet de l'Isle.

— Sur la théorie des abaques à alignements. Note de M. Duporcq.

— Sur la théorie des tuyaux à anche, par M. Aignan.

— Action du phosphure d'hydrogène pur sur le sulfate de cuivre. Note de M. Rubenowitch.

L'action du phosphure d'hydrogène sur le sulfate de cuivre n'a pas été élucidée jusqu'à présent d'une façon bien précise.

Les recherches consignées dans cette note montrent que, en l'absence d'oxygène, la réaction qui se produit est représentée par l'équation suivante :

$$10SO^4Cu + 5PH^2 + 6H^2O = 2P^2Cu^5,H^2O + PO^4H^3 + 10SO^4H^2$$

Le phosphure P^2Cu^5, H^2O est un corps noir qui perd son eau à partir de 80° C., et se déshydrate complètement vers 150° en devenant rouge brun ; noir, il s'oxyde très lentement à l'air; mais déshydraté, il s'oxyde rapidement ; en présence des liqueurs où il s'est formé, il se décompose partiellement avec une extrême facilité sous l'action de l'oxygène de l'air, en mettant en liberté du cuivre métallique et en donnant de l'acide phosphorique, ce qui explique la nécessité de faire toutes les opérations à l'abri absolu de l'air, ainsi que les contradictions des auteurs. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement de phosphure d'hydrogène ; l'acide azotique et le brome l'attaquent facilement ; il réduit le permanganate de potassium.

— Action du brome sur le bromure de propyle normal en présence du bromure d'aluminium anhydre. Note de M. Mouneyrat.

Rien de nouveau et qui n'ait déjà été fait maintes fois.

— Sur l'hydrolyse de l'éthane dipyrocatéchine. Note de M. Moureu.

Dans une communication précédente, M. Moureu nous a montré que, sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, l'éthane dipyrocatéchine donne de la pyrocatéchine et un composé répondant à la formule $C^8H^8O^4$. Ce corps présentait à la fois les réactions des phénols et des aldéhydes sans toutefois colorer le bisulfite de rosaniline et les acides. Quelle était sa constitution ? L'action de la chaleur a permis de l'établir.

En effet, soumis à la distillation sèche, ce corps donne une olide fusible à 54-56°. Il en résulte qu'il doit être un composé à fonction mixte, acide et phénol ou alcool.

$$C^6H^4\begin{cases} OH(1) \\ O - CH^2 - CO^2H(2) \end{cases} = C^6H^4\begin{cases} (1)O - CO \\ \quad\quad\;\; | \\ (2)O - CH^2 \end{cases} + H^2O$$

La formule précédente en ferait donc un dérivé hydroxyle-phénylique acide oxyacétique. En effet, si l'on fait réagir la pyrocatéchine monosodée sur l'acide monochloracétique, on obtient un composé identique.

La genèse de ce corps s'explique par la formation d'un corps intermédiaire à fonction aldéhydique, puis production par hydratation d'un alcool phénol qui, n'étant pas stable, a donné naissance à l'acide orthoxyphénoxyacétique par suite de la migration de l'oxygène du groupe alcoolique $C\begin{cases} H \\ OH \end{cases}$ sur le groupe aldéhydique $C\begin{cases} H \\ O \end{cases}$.

— Sur un Trichophyton nouveau produisant l'herpès chez le cheval. Note de MM. Matruchot et Dassonville.

— Fonction physiologique du fer dans l'organisme de la plante. Note de M. J. Stoklasa.

— Fructification des Macrostachya. Note de M. Renault.

— Sur le piétin ou maladie du pied chez le blé. Note de M. Mangin.

— M. Roure adresse une Note « Sur l'intégration des fonctions irrationnelles. »

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Note sur le jaune d'alizarine FS.

Par **M. Jules Brandt.**

(*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, avril-mai 1898.)

Le jaune d'alizarine FS fut mis en vente, il y a quelques années, par la maison Durand et Huguenin, à Bâle.

Cette matière colorante se présente sous la forme d'une pâte brune contenant 20 °/₀ de colorant sec.

Comme plusieurs de ses congénères, par exemple les jaunes d'alizarine RW et GG des Farbwerke à Hœchst, le jaune FS n'est pas un dérivé de l'anthracène, mais bien une matière colorante azoïque préparée par diazotation de la fuchsine et copulation du diazodérivé obtenu avec l'acide salicylique.

C'est ce dernier qui, par la position en ortho du carboxyle vis-à-vis de l'hydroxyle, communique à la matière colorante la propriété de tirer sur mordants métalliques, surtout sur mordant de chrome.

Par teinture sur tissu de coton mordancé en chrome, on obtient de jolies nuances jaune-laiton, lesquelles sont suffisamment solides au savon et à la lumière.

La laine et la soie se teignent directement, en nuances plus vives, sans l'entremise d'aucun mordant.

En impression sur coton, le jaune FS ne donne pas de résultats favorables ; on n'obtient que des nuances rapées et ternes.

Mais le principal intérêt de cette matière colorante réside dans sa façon de se comporter vis-à-vis de certains agents réducteurs comme le sel d'étain, et aussi de certains oxydants comme le groupe prussiate rouge, chlorate et citrate alcalin.

C'est l'étude de cette action qui forme l'objet principal de cette note.

I. — Action du sel d'étain sur le jaune FS.

Comme nous l'avons déjà vu, le jaune FS est une matière colorante azoïque obtenue par copulation du diazodérivé de la fuchsine avec l'acide salicylique.

Théoriquement, le sel d'étain, surtout à chaud, doit réduire la molécule et même la scinder en acide salicylique et fuchsine.

C'est, en effet, ce qui arrive :

Imprimons, sur du tissu teint en jaune FS, du sel d'étain à raison de 100 grammes par litre d'épaississant, nous verrons, après le séchage, déjà apparaître aux places imprimées la nuance caractéristique de la fuchsine, et un passage en vapeur de 3 minutes suffira pour développer entièrement une nuance puce assez vive qui supporte facilement un savonnage à 50° centigrades.

L'intensité du puce est naturellement proportionnelle à la force de la teinture.

En imprimant le sel d'étain sur une nuance plus claire, obtenue par teinture en jaune FS d'un mordant de chrome faible, on obtiendra, au lieu de puce, un violet rose.

De cette réaction de la conversion du jaune FS en puce ou en violet par le sel d'étain, découle une série d'applications fort intéressantes pour le fabricant d'indiennes.

Ainsi, en teignant en jaune FS du mordant de chrome, sur lequel on a préalablement imprimé un enlevage blanc, soit seul, soit associé à du noir d'aniline, ou bien un mordant de chrome fort ou un demi-enlevage, et en donnant ensuite une deuxième impression avec une conversion au sel d'étain, on peut obtenir toute une série d'effets fort curieux et fort jolis, qu'il serait difficile, sinon impossible, de produire d'une autre manière.

Par exemple, imprimons sur tissu mordancé en chrome faible (mordant de chrome alcalin) un dessin à deux couleurs blanc et noir. Imprimons par dessus un fondu en acétate de chrome épaissi, passons en vapeur, dégommons en craie et teignons en jaune d'alizarine FS. Puis recouvrons le tout d'un soubassement-conversion au sel d'étain à raison de 100 grammes par litre d'épaississant, passons en vapeur 3 minutes, puis par un bain de craie pour neutraliser l'excès de sel d'étain : nous obtiendrons ainsi, un dessin blanc et noir enlevé sur fond jaune-laiton, lequel est converti en puce et en violet par le soubassement, en puce là où on a imprimé le fondu, en violet sur le fond jaune-clair.

On peut naturellement, varier cette fabrication à l'infini.

Ainsi, on peut nuancer le jaune FS avec différentes matières colorantes. Par exemple, en teignant avec parties égales de jaune FS et de phénocyanine R, on obtient un vert, qui est converti par le sel d'étain en bleu violacé.

La conversion du jaune FS en puce par le sel d'étain peut s'opérer de même sur laine et sur soie. Les nuances y sont même plus vives que sur coton, mais le cadre des applications de cette réaction sur laine et soie est beaucoup plus restreint.

II. — Action de l'enlevage oxydant au prussiate rouge et chlorate sur le jaune FS.

Cet oxydant, composé de prussiate rouge de potassium, d'un chlorate et d'un citrate alcalin, d'acide citrique, et parfois aussi de carbonate de magnésie, qui est si fréquemment employé depuis quelques années comme rongeant sur couleurs au mordant de chrome, soit teintes soit plaquées à la Hotflue, est absolument sans action sur le jaune FS teint sur mordant de chrome.

Ainsi, si l'on imprime sur un vert obtenu par teinture d'un mélange de jaune FS et de bleu, par exemple du bleu célestine, cet oxydant alcalin, on obtient, après vaporisage, un enlevage jaune sur vert, le bleu célestine étant détruit par l'oxydant.

L'intensité du jaune dépendra, naturellement, de la force de la teinture.

En teignant ce vert sur mordant enlevé en blanc avec ou sans association de noir d'aniline, et en imprimant par dessus l'enlevage oxydant, on obtient aussi des effets assez curieux.

On peut aussi combiner l'action du sel d'étain et celle de l'oxydant. Comme ce dernier réclame un vaporisage prolongé, il faudra diminuer la quantité de sel d'étain dans la conversion et n'en prendre que 50 grammes par litre d'épaississant.

Le tissu foulardé en mordant de chrome reçoit l'impression d'une fleur détachée en demi-réserve ou d'un ramage en enlevage blanc. Puis on passe en vapeur, dégomme et teint en un mélange de jaune FS et de phénocyanine R.

Ensuite, on donne la seconde impression à deux couleurs ; une conversion puce au sel d'étain, à raison de 50 grammes par litre, et l'enlevage oxydant au prussiate de chlorate.

Puis, on vaporise une heure, passe le tissu en craie, lave, savonne au besoin et sèche.

L'enlevage oxydant peut aussi être employé comme réserve sous la conversion au sel d'étain. Cette propriété peut aussi être utilisé pour obtenir de nouveaux effets.

Ces différentes réactions sont appliquées dans l'usine de Cosmanos depuis le mois de septembre 1896.

Action de la lumière sur les couleurs

Par **M. Albert Scheurer** (1).

Moyens de mesure

Si les réactions produites par la lumière sur les couleurs s'accomplissaient toujours sous l'influence des mêmes radiations solaires, il suffirait d'enregistrer ce groupe de radiations pour connaître la mesure absolue de l'action lumineuse.

Le procédé étudié par Marchand (1868-1872), et basé sur la décomposition de l'oxalate ferrique par la lumière, permettait d'atteindre ce but. Les radiations qui provoquent cette réaction appartiennent à la partie bleue du spectre.

Mais il est possible que ces radiations ne soient pas les seules qui interviennent dans la décomposition des couleurs. On sait, en effet, le parti qu'a tiré la photographie de l'emploi de l'éosine dans la confection des plaques sensibles, et l'on connait la propriété curieuse de ce corps d'étendre cette sensibilité bien en deça des rayons bleus et jusqu'aux confins du rouge.

Si nos couleurs étaient détruites par l'une ou par l'autre des parties du spectre solaire, il arriverait que deux couleurs différentes, insolées simultanément à des reprises différentes, ne montreraient pas, en raison même des variations de la lumière, suivant l'heure et l'état du ciel, un rapport constant dans leurs dégradations (2).

Cependant, plus les insolations seront de courte durée, plus les différences dues à cette cause tendront à s'accentuer. Au contraire, les insolations prolongées seront plus à l'abri de ces variations parce qu'elles peuvent permettre à la moyenne solaire de s'établir pendant le cours des opérations.

Il s'ensuit que la mesure d'une seule radiation du spectrè pourra donner, si l'expérience est assez prolongée, une mesure approchée de la radiation active totale.

Cette observation s'applique aussi bien à toute méthode de mesure basée sur l'insolation comparative de deux couleurs quelconques subissant inégalement l'action des différentes plages du spectre solaire. Comme dans le premier cas, la durée prolongée de l'exposition accroîtra les garanties d'exactitude des résultats.

Les indications de l'appareil Marchand nous permettront d'étudier la variation absolue d'une radiation d'un jour, d'une semaine ou d'un mois à l'autre, et de comparer sa valeur moyenne au cours d'un essai, avec le résultat de l'insolation d'une couleur pendant le même temps et dans les mêmes conditions d'exposition à la lumière.

Et si nous reconnaissons qu'il existe, entre ces indications et la quantité de couleur détruite, un rapport sensiblement constant, nous pourrons établir une relation entre ces deux effets et rattacher le phénomène de décoloration à une base scientifique.

Nous pourrons dire, par exemple, qu'un échantillon de bleu indigo clair insolé jusqu'à destruction de la moitié du colorant a subi une action solaire égale à celle qui a décomposé tant de milligrammes d'oxalate ferrique par centimètre carré d'insolation.

A l'erreur résultant des variations de dosage des éléments de la lumière solaire s'ajoute, dans les essais comparatifs, celle de l'œil, qui approche de 3 °/0 dans le bleu et 8 °/0 dans le rouge. Un procédé de dosage de la couleur non détruite permettrait d'éliminer cette dernière cause d'inexactitude.

Avant d'exposer les résultats des expériences faites en collaboration avec M. Albert Brylinski sur ces questions, je vais résumer les moyens que j'emploie, depuis plus de quinze ans, pour évaluer la solidité des couleurs à la lumière solaire.

Évaluation de la solidité des couleurs par comparaison avec des types de bleu d'indigo cuvé

Choix de la couleur type. — Pour établir un type ou une norme destinée aux essais comparatifs d'insolation, plusieurs conditions sont nécessaires :

1° Le choix d'une fibre de composition constante et ne présentant pas l'inconvénient de donner lieu à des réactions secondaires. Le coton est tout désigné dans ce but. La laine est exclue.

(1) Voir *Société Industrielle de Mulhouse*, avril-mai 1898.

(2) Trois cas sont possibles : 1° Toutes les couleurs sont détruites par un seul groupe de radiations ; 2° les couleurs sont détruites par des groupes de radiations variables et qui ne correspondent pas aux bandes d'absorption de ces couleurs ; 3° les couleurs sont détruites par la radiation qu'elles absorbent. Des expériences d'insolation faites dans le spectre solaire permettraient de répondre à la première question et à la seconde. La troisième ne pourra être résolue que par la comparaison du spectre d'insolation avec le spectre d'absorption de chaque couleur.

2° Le choix d'une couleur se fixant directement sur le coton sans intermédiaire. Les mordants, suivant leur nature et leur dosage, exercent, sur la solidité des molécules à la lumière, une action très sensible. En général, un excès de mordant produit une augmentation dans la résistance. C'est un facteur qu'il faut éliminer.

La couleur choisie devra répondre à une résistance moyenne.

L'indigo réalise toutes ces conditions. J'ai choisi comme normes :

Le gros bleu ; le bleu moyen ; le petit bleu.

Définitions. — Nous appelons *Bon teint* à la lumière, la solidité qui équivaut à celle du gros bleu indigo cuvé en quatre trempes.

Moyen teint, celle qui correspond à la solidité du bleu moyen cuvé en deux trempes.

Petit teint, celle du petit bleu cuvé en une trempe.

Faux teint, toute résistance inférieure à celle du petit bleu.

Cette classification repose sur l'expérience. Une couleur ne peut être taxée de *bon teint* d'une façon absolue que si ses coupures les plus claires correspondantes aux limites usuelles d'emploi, ne se dégradent pas plus que le gros bleu d'indigo sous l'action de la lumière [1].

C'est le cas de l'alizarine fixée à l'alumine.

La majorité de nos couleurs est loin d'offrir cette précieuse qualité.

Beaucoup d'entre elles, comme l'indigo lui-même, ne sont *bon teint* que dans les tons foncés de leur gamme, sur les échelons de laquelle l'expérience permet de déterminer la position des résistances qui correspondent au *moyen teint*, au *petit teint* et au *faux teint*.

Cette étude permet, pour chaque couleur, d'établir la limite de coupure qu'il ne faut pas dépasser dans la pratique et que l'on règle suivant l'exigence des articles que l'on veut produire.

On compare souvent la solidité des couleurs à hauteur de ton égal. C'est un cas particulier qui ne peut être généralisé parce que, les coupures de deux couleurs ayant la même hauteur et la même résistance à la lumière, ne subissent pas forcément des dégradations équivalentes, et aussi parce que l'équivalence de la hauteur du ton n'est pas toujours chose facile à établir.

Il ne reste donc qu'un moyen pratique de connaître la solidité d'une couleur, c'est de la comparer, quelle que soit sa hauteur de ton, avec les types d'indigo ; et l'expérience démontre que l'œil saisit avec une approximation suffisante dans la pratique la valeur relative des destructions accomplies par la lumière.

Methode expérimentale. — On fait, de la couleur à essayer, une gamme de trois tons : foncé, moyen et clair, et on isole cette gamme en la plaçant sous verre dans un cadre de photographie, à côté des trois normes d'indigo. On pousse l'action de la lumière jusqu'à ce que l'indigo clair soit détruit à moitié, ce que l'on reconnaît en se reportant à un point de comparaison déterminé une fois pour toutes.

Si la couleur n'a pas subi de changement notable dans ses coupures, on continue l'insolation jusqu'à demi-destruction de l'indigo moyen.

La norme d'indigo foncé ne permet pas d'évaluation bien nette, elle ne donne qu'une indication, néanmoins d'une certaine utilité.

On déduit de ces expériences que tel ton de la gamme de la couleur essayée possède la résistance du bleu cuvé moyen ou clair et répond au *moyen teint* ou au *petit teint* ou au *faux teinl*, si cette résistance est inférieure à celle de la norme claire.

On peut varier la méthode en réduisant à une seule le nombre des normes : au petit bleu. Mais alors il faut la remplacer, pendant le cours des expériences, chaque fois qu'elle est décolorée à moitié.

Cette manière de faire exige plus de soin et d'attention, parce qu'il faut saisir exactement le moment de la demi-décoloration.

Une étude, en collaboration avec M. Albert Brylinski, fait suite à cet exposé : elle comprendra les sujets suivants :

1° Observations faites avec l'appareil Marchand ;

2° Comparaison des résultats de ces observations avec l'insolation des normes d'indigo ;

3° Dosage de l'indigo resté sur le tissu après l'insolation, et conclusions que l'on peut tirer de l'ensemble de ces expériences.

Teinture des matières colorantes sur 19 mordants métalliques

Par **MM. Albert Scheurer** et **Albert Brylinski** [2].

Résistance de ces teintures au soleil

Ce travail est la suite de celui que nous avons présenté à la Société industrielle au cours de la séance du 28 avril 1897.

Les insolations ont porté sur toutes les couleurs décrites dans le mémoire. Elles ont été faites conformément à la méthode que j'ai décrite dans un travail précédent, et comparées avec une gamme de bleu d'indigo fixée sur coton et composée de trois termes :

n° 1. — Le gros bleu — 4 trempes — type de grand teint.
n° 2. — Le bleu moyen — 2 trempes — type de moyen teint.
n° 3. — Le bleu clair — 1 trempe — type du petit teint.

---

(1) Cette méthode d'insolation comparative consistant à exposer à la lumière la couleur à essayer accompagnée d'une couleur témoin est celle imaginée par Dubay au siècle dernier.

(2) *Bulletin de la Société ind. de Mulhouse.* Avril-mai, 1898.

Ces normes accompagnent chaque essai. Elles sont placées à côté des couleurs que l'on isole et subissent identiquement la même action lumineuse. On arrête l'expérience quand la comparaison des effets produits permet de tirer une conclusion nette, ou quand l'une des normes est décolorée à moitié.

Les couleurs insolées ont été comparées aux normes, sans tenir compte de leur hauteur de ton, et par suite, les indications des résultats se rapportent uniquement à la hauteur de ton de la couleur envisagée.

Nous ajoutons que nos résultats ne comportent pas une grande précision et que nous ne leur attribuons d'autre valeur que celle qu'on peut trouver dans un travail d'ensemble destiné surtout à fournir des indications générales.

Résistance des Couleurs au Soleil

Tannin

Toutes les couleurs présentent la solidité n° 1.

Lima

Toutes les couleurs sont dénaturées et ramenées à des modes teintés de solidité moyenne.

Campêche

Toutes les couleurs sont dénaturées et ramenées à des modes teintés sales, sauf le noir au cuivre, qui n'a pas varié et s'est montré d'une solidité très supérieure à celle de l'indigo.

Cuba

Toutes les couleurs, solidité n° 1.

Sumac

Toutes les couleurs, solidité n° 1.
Fe, Ce, moins solides que les autres, mais plus solides que l'indigo foncé.

Quercitron

Ur, Cu, Cr, Fe, Y, Zr, solidité n° 1.
Th, solidité n° 2.
Al, Gl, Bi, solidité n° 3.

Graine de Perse

Cr, Fe, Zr, Ur, solidité n° 1.
Al, Gl, virés au mode jaune.
Th, teint moins bien que Zr.

Gaude

Cu, Cr, Ur, Fe, Y, Zr, Bi, solidité n° 1.
Gl, nuance plus foncée, plus orangée, moins vive.
Sn, Al, virés au jaune mode.
Th, moins solide que Zr.

Curcuma

Ur, solidité n° 1.
Gl, détruit.
(Les autres couleurs sont plus ou moins détruites).

Cochenille

Ur, viré au jaunâtre, solidité n° 1.
Al, viré au violacé, solidité n° 2.
Zr, Th, Gl, Cr, Cu, viré au grisâtre, solidité n° 1.
Fe, viré au jaunâtre, solidité n° 1.
Ce, solidité n° 2.
Sn, Bi, détruits.

Cachou en carreaux

Sn, Ur, Fe, solidité n° 1.
Bi, solidité n° 3.
Al, Gl, virés au mode, solidité n° 2,
Th, Zr, Cr, virés au mode.

Cachou pégu

Sn, monté et avivé.
Ur, Cu, solidité n° 1.
Th, Zr, Bi, solidité n° 2.
Al, Y, Cr, Pb, Ni, Co, virés au grisâtre, solidité n° 2.
Ce, Hg, Zn, solidité n° 3.

Jaune naphtol S (Badische)

Cu, déteinture complète,

Jaune d'alizarine GG (Meister)

Bi, viré au mode.
Cu, Cr, Ni, Co, Fe, solidité n° 1.
Zr, Th, virés, solidité n° 1.

Jaune soleil (Leonhardt)

Ni, solidité n° 1.
Fond, solidité n° 1.

Vert naphtol B (Cassella)

Ni, solidité n° 1.
Bi, faux teint.

Jaune d'alizarine A (Badische)

Zr, Th, Cu, Cr, Ur, Gl, résistance de premier ordre.
Bi, faux teint.

Noir d'alizarine (Badische)

Zr, Th, Gl, Cr, Ni, solidité n° 1.
Y, solidité n° 2.
Ur, viré au jaunâtre.
Bi, Ce, solidité n° 3.

Alizarine V

Al, Fe, Cr, Cu, Ce, Pb, non changés.
Zr, Th, Gl, Ur, Ni, Mn, Y, solidité n° 1.
Bi, Sn, Hg, Zn, Cd, Co, solidité n° 2.

Alizarine R

Al, Fe, Cu, Ce, Pb, Zr, Gl, Ur, Mn, non changés.
Cr, Th, Y, Sn, Hg, solidité n° 1.
Ni, Zn, Cd, Co, solidité n° 2.

Alizarine J

Al, Fe, Cu, Zr, Ur, Y, non changés.
Ce, Pb, Gl, Mn, Cr, Th, Sn, solidité n° 1.
Hg, Ni, Cd, Co, solidité n° 2.

Brun d'anthracène

Zr, Y, Fe, Gl, Cu, Cr, Pb, Ni, solidité n° 1.
Al, Th, Bi, Ce, entre solidité n° 1 et n° 2.
Ur, Sn, solidité n° 2.

Nitroalizarine

Bi, Th, Y, Zr, Al, Gl, Cr, Ce, Ur, Pb, Fe, Cu, Mn } solidité n° 1.
Sn, Ni, Zn, entre n° 1 et n° 2.

Marron d'alizarine (Badische)

Th, Zr, Gl, Y, Al, Cr, Pb, Cu, Fe, Ur. } solidité n° 1.
Ce, Ni, solidité n° 2.
Bi, Zn, Hg, solidité n° 3.
Sn, détruit.

Bleu d'alizarine X (Badische)

Fe, Al, non changés.
Gl, Zr, Th, Cr, teinture faible, solidité n° 1.
Bi, solidité n° 2.
Sn, Pb, Hg, Y, solidité n° 3.

Vert d'alizarine S (Badische)

Toutes les couleurs présentent la solidité n° 1.
Al, viré,
Sn, viré au violet.

Vert malachite

(Toutes les couleurs sont totalement détruites).

Pyronine G (Leonhardt)

Ur, viré au bois rose, solidité n° 2.
(Les autres couleurs sont détruites).

Bleu patenté (Meister)

Ni, viré au gris clair.
(Les autres teintures sont totalement détruites).

Azovert (Bayer)

Ni, Zr, Th, destruction presque complète.
(Les autres couleurs sont détruites).

Violet Méthyle B (Badische)

(Toutes les couleurs sont détruites ; il reste des tons gris de teintes variées et claires).

Violet au chrome (Geigy)

Cu, Cr, Y, Th, Ce, Ni, solidité n° 1.
Gl. Zr, Al, solidité n° 2.

Eosine (Badische)

Co, solidité n° 1.
Ni, solidité n° 2.
Bi, Y, Zr, Th, détruits.

Rhodamine B (Badische)

(Destruction plus ou moins complète de toutes les teintures).

Galléine (Badische)

Al, Y virés, solidité n° 1.
Sn, Ni, Cr, Zn, Pb, Th, Zr, Gl, solidité n° 2.
Ce, solidité n° 3.

Céruléine (Badische)

(Sans changement sur toute la ligne).

Gallocyanine (Durand)

Ur, Zr, Th, Pb, Co, non changés.
Bi, terni, solidité n° 1.
Al, Ni, Fe, Ce, Cd, Zn, solidité n° 1.
Sn, Gl, solidité n° 2.
Hg, solidité n° 3.

Bleu méthylène

Ur, viré au gris foncé.
Bi, Hg, Sn, Ce, Cd, Zn, Zr, Th, détruits.

Safranine (Badische)

Ur, viré au bois rougeâtre.
(Les autres couleurs sont détruites).

Rouge de Magdala (Durand)

Ur, solidité n° 1.
Zr, Th, détruits.

Benzoflavine (Œhler)

Ur, viré au bois et plus foncé qu'avant l'insolation.
(Le reste est plus ou moins détruit).

Carmin d'indigo

Zr, gris diminué des 3/4, solidité n° 3.

Jaune Mikado (Leonhart)

Ni, solidité n° 1.
Fond, solidité n° 1.

Soudan G (Berlin)

Hg, Zr, totalement décolorés.

Erica B (Berlin)

Ni, solidité n° 1.

Jaune de résorcine (Berlin)

Zr, Th, Cr, totalement décolorés.

Ponceau acide (Durand)

Ni, solidité n° 1.

Jaune MG (Poirrier)

Y, Th, Zr, dénaturés, virés au mode.
Bi, Cd, virés au mode.

Rouge pour drap (Tuchroth de Bayer)

Cu, violet sale, solidité n° 1.
Co, violet mode, solidité n° 1.
Ni, solidité n° 2.

Ponceau 6RB (Berlin)

Ni, solidité n° 1.

Noir diamant (Bayer)

Cu, Cr, à peine changés.
Gl, Ni, Y, Zr, Th, solidité n° 1.
Bi, solidité n° 3.
Ur, décoloré.

Brun Bismarck

Mn, Bi, Ur, Zr, Th, décolorés.

Rouge de St-Denis (Poirrier)

Ni, solidité n° 2.
Bi, décoloré.

Chrysophénine (Berlin)

Ni, non changé.
Bi, solidité n° 1.

Congo GR (Berlin)

Ni, viré et dégradé.

Benzoorangé (Bayer)

Ni, viré au jaunâtre, solidité n° 1.
Zr, Th, Y, Gl, virés plus fortement au cachou vif. La résistance absolue, malgré cela, est voisine du n° 1.

Violet diamine (Cassella)

Ni, solidité n° 2.
Fond, solidité n° 1.

Jaune de carbazol (Badische)

Gl, Monté au jaune olivâtre soutenu.
Zr, Th, Ni, Cu, Cr, résistance de premier ordre.
Hg, Ur, solidité n° 2.

Bleu diamine (Cassella)

Ni, Co, virés au violet, solidité n° 1.
Th, faux teint.
Le fond a passé du bleu au gris bleu.

Dinitrosorésorcine

Fe, solidité n° 1.
Co, solidité n° 2.

Nitrosonaphtol

Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Y, non changés.
Ur, passé au cachou.
Cr, Pb. solidité n° 2.
Bi, Zr, Th, Sn, détruits.

Teinture des colorants immédiats sur 29 mordants métalliques

Par MM. **Albert Scheurer** et **Albert Brylinski**.

Les mordants essayés sont :

Ce, Th, Zr, Y, Gl, Al, Co, Ni, Ur, Cr, Cu, Zn, Co, Mn, Sb, Bi, Pb, Sn, Ti, Fe.

Les matières colorantes essayées sont :

0 — Orangé de chloramine . . . (Bayer)
1 — Brun de chloramine . . . . »
2 — Rosophénine . . . . (Clayton)
3 — Géranine . . . . (Bayer)
4 — Bleu d'oxamine . . . . . (Badische)
5 — Erica NB . . . . (Berlin)
6 — Erica 2N6 . . . . »
7 — Bleu Chicago 6B . . . . . . »
8 — » » 4B . . . . . . »
9 — Brun Congo. . . . . »
10 — Jaune solide diamine . . . (Cassella)
11 — Orangé diamine . . . . . (Bayer)
12 — Benzobrun foncé . . . . . »
13 — Benzobleu noir. . . . . . »
14 — » G . . . . »
15 — » 5G . . . . »
16 — Rose d'aldazine. (Société pour l'industrie chimique de Bâle).
16[b]— Curcumine S . . . . (Berlin)
17 — Orangé de toluylène G. . . »
18 — Azurine brillante 5 G . . . . (Bayer)
19 — Brun direct R. . . . . . . (Geigy)
20 — » G. . . . . . . »
21 — Jaune Oriol. . . . . »
22 — » Soleil . . . . »
23 — Beige nouveau. . . . . . . »
24 — Orangé Chicago . . . . . . (Geigy)
25 — » R . . . . . . »
26 — Benzobleu pur } même produit (Bayer)
27 — Benzobleu ciel }
28 — Rose Titan . . . (Read, Holliday et fils)
29 — Brun benzochrome G . . . . (Bayer)
30 — » » B . . . . »
31 — » » R . . . . »
32 — Bronze diamin. . . . . . . (Cassella)
33 — Benzovert . . . . (Bayer)
34 — Brun cachou direct G . . . (Rose)
35 — » » B. . . . . »
36 — Jaune CR . . . . (Gerber)
37 — Bleu de Tolamine. . . . . . »
38 — Vert de Tolamine. . . . . . »
39 — Bleu nouveau diamine R . . (Cassella)
40 — Bleu diamine 2 B. . . . . . »
41 — Ecarlate diamine B . . . . »
42 — Jaune diamine N. . . . . . »
43 — Orangé diamine B. . . . . . »
44 — Rouge solide diamine F. . . »
45 — Violet diamine N . . . . . . »
46 — Vert diamine B . . . . . . »
47 — Chrysamine. . . . . (Bayer)
48 — Chrysophénine. . . . . . . (Leonhardt)
49 — Orangé Mikado. . . . . . . »

Résultats

Co, Ni, orangé jaune, teinture faible.

0. — *Orangé de chloramine*

Co, résistance faible au savon (1).
Ni, résistance faible assez bonne au savon.

1. — *Brun de chloramine*

Co et Ni, résistance médiocre au savon.

2. — *Rosophénine*

Co et Ni, résistance faible au savon surtout pour le cobalt.

3. — *Géranine*

Comme la rosophénine.

4. — *Bleu d'oxamine*

Ni, bleu indigo violacé, bonne résistance au savon.
Co, Bleu gris, bonne résistance au savon.

5. — *Erica* NB

Ni, violet rouge, faible résistance au savon.
Co, violet rouge, résistance nulle au savon.

6. — *Erica* 2NG

Comme la marque NB, mais les teintures sont moins violacées.

7. — *Chicago bleu* 6B

Ni, Co, résistance satisfaisante au savon pour Ni.
Cr, se teint faiblement, la nuance est solide au savon, mais de couleur indécise.

8. — *Chicago bleu* 4B

Comme la marque 6B.

9. — *Congo brun*

Teint tous les mordants, sauf Ur et Sn.
Ce, Th, Y, Zr, Bi, orangés foncés rabattus.
Gl, Ni, orangés moins rabattus.
Al, Zn, Cd, orangés plus clairs.
Co, Cr, Ti, Fe, orangés très rabattus,
Cu, bistre orangé.

Au savon à 60° (30 minutes), toutes ces couleurs diminuent d'intensité.

Au savon brouillant :

Al, Zn, Cd. Bi, disparaissent à peu près.
(Toutes les autres s'éclaircissent en s'avivant).

Sont remarquables :

Gl, jaune orangé vif.
Cr, bois jaunâtre assez vif.
Cu, bois foncé.

10. — *Jaune solide diamine*

Ni, Co, résistance médiocre au savon, surtout pour le cobalt.
Ur, Ti, réservent.

11. — *Orangé diamine*

Co, bois rougeâtre, très solide au savon.
Ni, orangé rouge, vif foncé, solide au savon à 60°, résiste mal au savon bouillant.
Cu, bois rougeâtre foncé, tient mal au savon.

(1) Tous les savons sont à 2 grammes par litre.

12. — *Benzobrun foncé*

Ce, Th, Zr, Y, Gl, Co, Cr, Cn } bistre orangé clair.
Fe }
Al, Ni, bistre plus rabattu.
(Ces couleurs tiennent bien au savon à 60°).
Ur, réserve.
(Au savon bouillant, le chrome seul est solide ; le cobalt tient assez bien).

14. — *Benzobleu noir* G

Ni, Prune foncé résistant au savon bouillant.
Co, plus rabattu, résiste moins bien au savon.
Cu, Cr, réservent.
Th, Y, Zr, Ur, Bi, réservent, mais moins.

15. — *Benzobleu noir* 5G

Co, Ni, teintures en gris sale résistant médiocrement au savon.
Ce, Th, Zr, Y, Cu, Bi, Ti, réservent faiblement.

16. — *Rose d'aldazine*

Ni, rose foncé résistant médiocrement au savon.
Co, rose violacé, plus foncé que le précédent, sans résistance au savon.

16[a]. — *Curcumine* S

Remarque : Teinture acide.
Ni, Co, teintures faibles, Ni résiste bien au savon.
Zr, Ur, Ti, réservent.

17. — *Orangé de toluylène*

Fe, Bois foncé.
Cu, bois orangé.
Gl, orangé moyen.
Al, orangé moins vif.
Ni, Co, Zr, Th, Y, Cr, Ti, Cd, orangés rabattus.
Gl est la seule teinture résistant au savon bouillant, la laque de Al ne tient pas du tout.

18. — *Brillant azurine* 5G

Co, teinture violette assez forte.
Ni, gris violacé foncé, solide au savon.
Ur, Cu, Ti, réservent.
Au savon, Ni résiste assez bien ; Co vire au gris.

19. — *Brun direct* R

Ni, Co, orangé un peu rabattu, surtout pour Co, bonne solidité au savon.

20. — *Brun direct* G

Co, cachou brunâtre, bonne solidité au savon.
Ni, Mode jaune rabattu, bonne solidité au savon.

21. — *Jaune Oriol*

Y, orangé vif jaunâtre.
Ni, orangé plus rabattu.
Cu, orangé plus rabattu très foncé.
Gl, Al, jaunes orangés vifs.
Th, Zr, U, jaunes orangés plus rabattus.
Co, Ti, jaunes orangés rabattus.
Fe, bois orangé soutenu.
Cr, jaune orangé très rabattu tirant sur l'olive.
(En général, ces couleurs résistent médiocrement au savon, sauf la laque de chrome dont la résistance est très bonne, même au savon bouillant.)

22. — *Jaune soleil*

Ni, Co, jaunes orangés rabattus, solides au savon.

23. — *Beige nouveau*

Ni, Co, gris assez foncés, très bonne résistance au savon.
Ur, Cu, réservent.

24. — *Orangé Chicago* G

Co, bois orangé foncé.
Ni, Bois orangé clair, plus vif.
Cu, cachou orangé sale.
Ni, Co, Cr, bonne solidité au savon.

25. — *Orangé Chicago* R

Ni, rouge orangé rabattu.
Co, grenat orangé clair.
Cr, grenat plus clair.
Y, Gl, orangés clairs plus ou moins rabattus.

Pour l'orangé Chicago R, résistance médiocre au savon, les nuances perdant du rouge, ce qui fait supposer que cette matière colorante est un mélange d'un rouge et d'un jaune.

26 et 27. — *Benzobleu de ciel*

Al, bleu foncé et plus vif que le fond de l'échantillon, résistance nulle au savon.
Gl, pas de teinture.
Ni, bleu indigo foncé, résistance médiocre au savon.
Co, gris bleu sale, résistance médiocre au savon.
Zn, teinture faible, résistance un peu meilleure au savon.
Ur, réserve.

28. — *Rose Titan*

Ni, cramoisi assez vif.		Résistance faible au savon
Co »	plus rabattu.	
Gl, cramoisi clair.		
Cr »	violacé.	
Al, ne se teint pas.		

Cu, Orangé rabattu laissant un gris clair après le savon.

29. — *Brun de benzochrome* G

Gl, Th, teinture foncée en orangé un peu rabattu.
Zr » plus clair.
Ni, Mn, Ti, Fe, bois orangé assez vif.
Co » plus rabattu.
Cu, bois jaune sale.
Ur, Zn, Ed, Sb, Bi, Pb, Sn, teintures nulles.
Ce, Al, orangé rabattu.
Cr, bois jaune vif.
(Le fond est orangé-rose rabattu)

Résistance au savon :
Cr, Cu, résistent au savon bouillant.
Mn » assez bien.
(Les autres se dégradent fortement)

30 et 31. — *Brun de Benzochrome* B *et* R

Les oxydes qui fixent ces matières colorantes sont les mêmes que dans le cas précédent, sauf que le titane se montre moins favorable à la teinture.

Les laques de chrome résistent bien au savon bouillant. Ce mordant seul offre de l'intérêt pour ces matières colorantes.

32. — *Bronze diamine*

Ce corps montre beaucoup d'affinité pour les mordants :

Cu, Cr, Ti, Fe, cachou rabattu.
Gl, Y » plus clair
Zr, Th » plus rabattu.
Ur, Al » clair.
Co, Ni, Mn, mode.
Zn, Cd, Sb, Bi, Sn, teintures faibles ou nulles.

Au savon bouillant les laques de chrome et de cuivre résistent très bien.

Le cuivre et le chrome sont les meilleurs mordants pour ces matières colorantes. Les autres teintures offrent également une bonne résistance au savon bien qu'elles subissent un peu d'éclaircissement.

33. — *Benzovert* BB *et* G

(G donne un peu plus que BB jaunâtre)

Ny, olive bleuâtre sale assez foncé.
Co, Zr, Ce, olive sale.
Cl, Gl, Th, olive jaunâtre sale.
Cu, olive-bois.
Fe, Cd, Mn, Al, Zn, Pb, teintures faibles.
Ur, fait réserve.

Résistance au savon : Au savon bouillant les laques de Cu et de Cr résistent assez bien, surtout celle du chrome.

Au savon à 60° Th, Zr, Gl, Cr jaunissent.

34 et 35. — *Brun cachou direct* G *et* B

B donne un peu moins orangé que G

Cr, Cu, bois jaune plus clair que le fond du tissu.
Cd, Mn, bois foncé camaïeu du fond.
Th, Ce, Pb, Sn, bois plus rouge que le fond, teintures faibles.
Ni, teinture faible dans le ton du fond.

Résistance au savon à 60° : Th, Zr, Y, Gl, Cr, Cu ressortent en tons plus clairs et plus orangés sur le fond. Co, Ni, en tons plus foncés et dans la nuance du fond, au savon bouillant ces effets s'accentuent. Zr et Cu donnent une nuance cachou, un peu plus rouge que Zn ; Cr résiste parfaitement.

36. — *Jaune* CR *direct* (Gerber)

Cu, bois rouge foncé.
Ur, orangé assez vif.
Gl, jaune orangé.
Ni, Y, Jaune orangé un peu rabattu.
Th, Zr, jaune tirant sur l'orangé, teintures claires.
Pb, Ce, Al, Zn, Bi, jaune plus clair et moins vif.
Co, Ci, jaune orangé rabattu.
Sn, jaune plus clair que le fond, Ce mordant réserve en partie.

Action du savon à 60° : Il avive et éclaircit Th, Zr, Y, Gl, Al, CO, Ni, Ur, Cu Ti. Il enlève Zn, Cd, Bi, Pb. Il avive Gl considérablement.

Le savon bouillant éclaircit Gl, démonte Cu, est sans effet sur Cr. Cr et Gl sont les vrais mordants pour ce jaune.

37. — *Bleu de Tolamine*

Co, gros bleu terne, peu solide au savon.
Ni, gros bleu solide au savon.

(Les autres mordants ne se teignent pas)

38. — *Vert de Tolamine*

Co, Ni, gros vert.
Cr, » plus clair.
Cu, mode grisâtre.

Au Savon bouillant : Co vire au mode, Ni vire au gris.

(Les autres mordants se teignent peu ou pas.)

39. — *Bleu nouveau diamine* R

Ni, Violet foncé.
Co, violet sale.
Zn, teinture faible.
Cu, Ur, Zr, Th, Y, Bi, Ti, réservent.
Ni résiste assez bien au savon.

40. — *Bleu Diamine* 2B

Ni, gris bleu foncé.
Co » plus sale.
Ur, Cu, Ti, Zr, Y, réservent.
Ni résiste assez bien au savon.

41. — *Ecarlate diamine* B

Co, rouge foncé.
Ni » plus brun.
Cr » encore plus brun.
Zn, Al, Gl, Y, Cd, Th, teintures faibles.
Ur, Zr »

(La résistance au savon est très médiocre)

42. — *Jaune diamine* N

Cr, olive jaune vif résistant au savon bouillant.
Ni, jaune orangé foncé résistant assez bien au savon bouillant.
Gl, Zr, Th, jaune franc, bonne résistance au savon bouillant à 60°.
Ce, Y, Al, Zn, jaune orangé assez bonne résistance au savon à 60°.
Co, Cd, cachou orangé vif, résistance faible au savon.
Ti, Ur, comme Co, mais moins foncé.
Cu, brun orangé foncé, résistance faible au savon.
Bi, Pb, jaune orangé foncé, résistance plus faible au savon.

43. — *Orangé diamine* B

Ni, rouge orangé, bonne résistance au savon à 60°.
Co, bois orangé, résistance, se ternit au savon bouillant.
Cr, mode orangé, résistance nulle au savon bouillant.
Gl, Zn, Cd, teintures très faibles.

Particularités : Le mordant foncé d'urane fait réserve, le mordant clair est d'un effet nul.
Le mordant foncé de cuivre réserve, le mordant clair se teint en brun rouge résistant au savon à 60° et nullement au savon bouillant.

44. — *Rouge solide diamine* F

Gl, rouge vif foncé, résistance très médiocre au savon bouillant.
Al, rouge vif foncé, résistance nulle au savon à 60°
Zr, Th, rouges plus bruns, résistance un peu meilleure.
Y, rouges plus bruns, résistance nulle au savon.
Co, Ni, brun rougeâtre, résistance au savon médiocre pour Co ; un peu meilleure pour Ni.
Cr, rouge orangé très rabattu, passant au mode rouge par le savon bouillant.
Zn, Cd, Ce, rouge clair sale, résistance nulle au savon.
Mn, mode-rouge, résistance nulle ou très faible.
Pb, mode-rouge, résistance nulle.
Ti, rouge orangé très rabattu, résistance nulle ou très faible au savon.

Particularités : Le mordant de cuivre foncé se teint très mal, le mordant faible très bien.

45. — *Violet diamine* N

Ni, violet rougeâtre.
Gl » plus clair.
Co, Cr violet rougeâtre sale.
Cu, Ur, Ti, réservent.

Résistance au savon très mauvaise ; sauf pour Ni qui résiste au savon à 60° et passe au gris par le savon bouillant.

46. — *Vert diamine* B

Cr, Teinture moyenne en camaïeu du fond, bonne résistance au savon.
Ni, teinture moyenne, résistance faible au savon, vire au gris par le savon bouillant.
Co, Al, Gl, Y, Zr, Ce, teintures plus faibles, résistance nulle au savon. Cependant Gl résiste au savon à 60°.
Cu, réserve de teinte orangée.
Ur, réserve.

47. — *Chrysamine*

Cu, Y, Fe, bois foncé ; surtout Cu.
Ti, » plus clair.
Ce, Mn, mode orangé.
Ur, orangé jaune un peu rabattu.
Ni, Al, Gl, Zr, Th, jaune orangé.
Zn, Bi, Po » plus clair et un peu rabattu.
Cd, jaune orangé, teinture faible.
Co » » rabattu.
Cr, cachou.
Sn réserve quand le mordant est concentré.
Sb ne se teint pas.
Au savon à 60° :
Y, Bi, Pb se dégradent fortement.
Zn, est totalement débouilli.
Au savon bouillant :
Al, Ur, Co, Ce, Ti sont enlevés.
Mn, Fe sont fortement atteints.
Gl s'éclaicit mais s'avive en donnant un jaune orangé très pur.
Les vrais mordants pour la chrysamine sont : Cu, Cr, Gl.

48. — *Chrysophénine*

Cr, jaune olivâtre.
Ni, » orangé clair.
Co, Al, Gl, jaune orangé clair et moins vif.
Cu, vert jaune très vif et clair se manifestent au savon bouillant.

Les autres couleurs se dégradent sensiblement en s'avivant sauf Cu, Cr, Ti, Mn, qui résistent parfaitement.
A part ce vert au cuivre, aucune couleur ne résistent au savon bouillant.
Le autres mordants ne se teignent pas.

49. — *Orangé Mikado*

Co, Ni, teintures faibles résistent faiblement au savon.
Ur, Zr, Cu, Ti, réservent.

Tentative de classification des colorants immédiats d'après les caractères tinctoriaux qu'ils présentent

1re Classe. — *Ni, Co, teintures franches*

Zr, Ce, Th, Y, Ur, Bi, réservent plus ou moins la teinture.
Zr, Benzo bleu noir (By) toutes les marques.
— Curcumine G (Berl).
— Beige nouveau (Geig).
— Chevramine (By).
— Orangé mikado.

2e Classe. — *Co, Ni, teintures franches*

Cu, Ur, réservent.
— Bleu de tolamine et vert de tolamine (Gerb).
— Bleu diamine nouveau et bleu diamine 2 B (Cass).

3e Classe. — *Co, Ni, Cr, teintures franches*

Ur ou Cu, réservent.
Zr ou Y réservent, quelquefois simultanément.
— Azurine brillante à 5 G (By).
— Brun direct G (Geig) (1).
— Jaune soleil »
— Orangé diamine B (Cass).
— Violet diamine N »

4e Classe. — *Co, Ni, Cr, teintures franches*

Cu, Ur, Zz, Th, Sn, réservent
— Brun de chloramine.

---

(1) Le brun direct G marche presque avec la 1re classe, sauf qu'il est réservé par le cuivre et qu'il teint le chrome.

5° Classe. — *Co, Ni, Cu, Cr, teintures franches*

Ur, Zn, Th, Zr, Y, réservent plus ou moins la teinture.
Ur, Brun direct R (Geig).
— Orangé diamine (By).
— Chrysophénine aucun mordant ne réserve, Y se tient.
— légèrement.

6° Classe. — *Co, Ni, Cr, Zn, teintures franches*

— Benzo bleu de ciel (By)

7° Classe. — *Co, Ni, Cd, Mn, Cr teintures franches*

Ur réserve et quelquefois Ti.
— Erica NB et 2 NG (Berl).
— Bleu de Chicago 6B ».
— Orangé de Chicago G (Geig).

8° Classe. — *Co, Ni, Cr, Gl, Y, Al, teintures franches*

Ur, Cu, Ti réservent.
— Bleu de Chicago 4B (Berl).

9° lasse. — *Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, teintures franches*

Ti, Ur, Y Zr, Th, réservent.
— Brun de chloramine (By).
— Géramine.
— Bleu d'oxamine (Bad).

10° Classe. — *Co, Ni, Cr, Cu, Gl, Zn, Cd, teintures franches*

Ur, Ti, réservent.
— Rose d'aldazine (Soc de Bâle).
— Ecarlate diamine B (Cass).

11° Classe. — *Co, Ni, Cr, Cu, Gl, Zn, teintures franches*

Ur, réserve.
— Rose titan (Holl).

12° Classe. — *Ce, Th, Zr, Y, Gl, Al (faiblement), Co, Ni, Cr, Cu, Mu, Ti, Fe, teintures franches*

Ur, ne se teint pas.
— Brun de Benzochrome, G, B, R, (By).
— Bronze diamine (Cass), Ur teint plus clair que le fond.
— Benzovert G et B, B, (By).
— Brun cachou direct G et B (Rosé).
— Vert diamine B (Cass).

14° Classe. — *Teinture franche sur tous les mordants sauf sur Sb, Sn, Ur*

Sn, Orangé de Chicaco R (Geig).
— Brun Congo (Berl).
— Benzobrun foncé (By).
— Jaune solide diamine (Cass) Ti réserve.

14° Classe. — *Teinture franche sur tous les mordants sauf sur SB, SN*

— Jaune C, R, (Gerb).
— Orangé de Toluylène G (Berl).
— Jaune Oriol (Geig).
— Jaune diamine N (Cass).
— Rouge solide diamine F.
— Chrysamine.

COULEURS SE DISTINGUANT PAR LEUR BONNE RÉSIRTANCE AU SAVON

4 — Bleu d'oxamine sur Ni, Co, Fe.
7 — Bleu Chicago sur Ni.
9 — Brun Congo sur Cu, bois orangé très beau, grande résistance au savon.
Brun Congo sur Cr, cachou olivâtre, grande résistance au savon.
Brun Congo sur Ni, Co, Gl, Y, Zr, Th, Ti, Fe, résistance suffisante.
11 — Orangé diamine sur Co, très bonne résistance.
12 — Benzobrun foncé sur Cr, bonne résistance.
13 — Benzonoir bleu sur Ni, »
16 — Curcumine S sur Ni, »
17 — Orangé de Toluylène sur Cr, »
» » » Gl, assez bonne.
18 — Azurine brillante 5G sur Ni, bonne résistance.
19 — Brun direct sur Ni Co, »
21 — Jaune Oriol sur Cr, »
22 — Jaune Soleil sur Ni, »
23 — Beige nouveau sur Ni, Co, »
25 — Orangé Chicago G sur Cr, Ni, Co, »
29 — Brun de Benzochrome G sur Cr, Cu, bonne résistance.
32 — Bronze diamine sur Cr, Cu, bonne résistance.
33 — Benzovert sur Cr, Cu, »
34 — Brun cachou direct G sur Cr, Cu Ni, bonne résistance.
36 — Jaune direct CR sur Cr, bonne résistance.
37 — Bleu de tolamine sur Ni, »
38 — Vert de tolamine sur Ni, »
39 — Bleu nouveau diamine R sur Ni, très bonne résistance au savon bouillant.
40 — Bleu diamine BB sur Ni, bonne résistance au savon bouillant.
42 — Jaune diamine N sur Cr, Ni, Gl, Zr, Th, bonne résistance au savon bouillant.
43 — Orangé diamine B sur Co, bonne résistance au savon bouillant.
44 — Rouge solide diamine F sur Cr, bonne résistance au savon bouillant.
45 — Chrysamine sur Cr, Gl, Cu, bonne résistance au savon bouillant.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe — IIe PARTIE

Livraison 682 OCTOBRE **Année 1898**

CÉRAMIQUE ET VERRERIE

Par **M. A. Granger.**

Recherches expérimentales sur les dilatations des verres

M. Grenet a présenté à la Société d'Encouragement les premiers résultats d'un travail entrepris dans le but de déterminer les relations qui rattachent à la composition chimique du verre ses principales propriétés : dilatation, fusibilité, ténacité, réfrangibilité, altérabilité. Nous allons exposer les études de l'auteur sur les dilatations.

La connaissance de la dilatation d'un verre est utile, et il suffit, pour en comprendre l'importance, de citer deux opérations bien connues de l'industrie verrière : la soudure et le doublage. On déduira facilement que l'association de deux éléments vitrifiés, présentant une différence notable de dilatation, ne peut être stable sous l'action de la température ; il y aura des tensions supérieures à l'élasticité de la matière et des fissures se produiront fatalement, entraînant la rupture des pièces.

La détermination des coefficients de dilatation de certains verres a été effectuée déjà par deux expérimentateurs : Fizeau et Schott qui ont étudié, chacun de leur côté, un certain nombre d'échantillons.

Les mesures de M. Châtenet ont été effectuées par la méthode de Fizeau. Nous en avons déjà donné le principe et nous avons indiqué les perfectionnements apportés par M. Le Chatelier. Cet appareil a été encore modifié récemment, car l'on a substitué le chauffage à la vapeur au chauffage à l'eau.

Avant de décrire les résultats des expériences, nous dirons quelques mots de la préparation des échantillons. Presque tous les verres étudiés ont été fondus au four Schlœsing, au creuset de platine puis coulés en prismes triangulaires dans des moules en terre ou en charbon de bois. Les verres trop fusibles ont été coulés dans des bougies Chamberland engobées avec un mélange de kaolin et de sable siliceux de Fontainebleau. Comme les verres n'étaient pas agités mais, au contraire, abandonnés tranquillement à la solidification, l'altération partielle qui pouvait provenir de la dissolution dans le verre d'un peu d'engobe était limitée à la périphérie et disparaissait totalement pendant la taille. En outre, les échantillons ont été recuits dans une moufle portée au rouge et refroidis très lentement avant le travail nécessaire pour doucir les faces du prisme. Cette opération de la taille permet de voir aussi les différences de dureté d'un verre non homogène.

Les premières tentatives ont eu pour but de chercher à vérifier la loi simple que M. Schott avait admise sans preuves expérimentales absolument concluantes. Suivant lui, la dilatation devait varier suivant une loi additionnelle, comme la densité.

Si tout se passait ainsi, on pourrait calculer le coefficient d'un verre en fonction du volume et de la dilatation des matériaux qui entrent dans sa composition ; on appliquerait une simple loi de mélange qui permettrait de déduire la relation :

$$\delta = \frac{vd + v'd' + \ldots}{v + v' + \ldots}$$

v, d représentant le volume et la dilatation d'un premier élément, v', d' les mêmes constantes d'un second et ainsi de suite. Au moyen de verres simples, préparés au laboratoire, dont on variait les composants, on a pu étudier le phénomène et reconnaître l'inexactitude de cette loi.

Étude de la dilatation de quelques silicates. — La potasse et la soude donnent des silicates vitreux depuis $K^2O\ SiO^2$ et $Na^2O\ SiO^2$ jusqu'à SiO^2. Les silicates plus basiques que $Na^2O\ 2SiO^2$ et $K^2O\ 2SiO^2$ sont hygrométriques, il n'y a pas lieu de les étudier au point de vue pratique. La difficulté des fusions a limité l'acidité à $Na^2O\ 12SiO^2$ et $K^2O\ 7{,}5SiO^2$.

Les silicates de lithine essayés se sont dévitrifiés. $Li^2O\ 2SiO^2$ est presque entièrement vitreux sauf une légère opalescence : Li^2OSiO^2 cristallise en grandes fibres. Dans les silicates acides $Li^2O\ 4SiO^2$, $Li^2O\ 6SiO^2$ la silice doit cristalliser en partie car c'est au moyen de ces silicates que M. Hautefeuille a préparé diverses variétés de silice cristallisée.

Avec le plomb on peut obtenir des silicates vitreux depuis $PbO\ 0{,}5SiO^2$ par refroidissement très rapide. Quand il s'agit de coulage, on ne peut utiliser pratiquement que depuis $PbOSiO^2$ jusqu'à $PbO\ 3SiO^2$. Ce dernier n'est pas aisément fusible.

Voici un tableau donnant les résultats des mesures relatives à ces silicates.

Formules	Composition en poids		Composition en volume	Coefficient de dilatation × 10^8
$K^2O\ 3SiO^2$	K^2O SiO^2	34,3 65,7	30,8 69,2	1257
$K^2O\ 4SiO^2$	K^2O SiO^2	28,1 21,9	24,3 75,7	1145
$K^2O\ 7{,}5SiO^2$.	K^2O SiO^2	17,9 82,1	15,2 84,8	917
$Na^2O\ 2SiO^2$	Na^2O SiO^2	33,8 66,2	37 63	1355
$Na^2O\ 6SiO^2$	Na^2O SiO^2	14,6 85,3	16,7 83,3	961
$Na^2O\ 12SiO^2$	Na^2O SiO^2	8 92	9,1 90.9	771
$PbO\ SiO^2$	PbO SiO^2	78,8 21,2	47,10 52,90	881
$PbO\ 2SiO^2$	PbO SiO^2	65,0 35,0	30,8 69,2	809
$Li^2O\ SiO^2$	Li^2O SiO^2	33,4 66,6	36,9 63,1	pas mesuré
$Li^2O\ 2SiO^2$	Li^2O SiO^2	20,0 80,0	22,8 77.2	637
$Li^2O\ 4SiO^2$	Li^2O SiO^2	11,1 88,9	12,8 87,2	847
$Li^2O\ 6SiO^2$	Li^2O SiO^2	7,7 92,3	8,7 91,3	895

Les résultats obtenus ne sont rattachables à aucune loi simple : toutefois, la dilatation des silicates non dévitrifiés croît d'une manière continue quand la proportion de silice augmente, ce qui se comprend parfaitement. Contrairement à ce qui se passe avec les silicates alcalins, la dilatation des silicates de lithine augmente avec la teneur en silice, mais nous ferons remarquer que cette dilatation tient très probablement à la présence de la silice cristallisée ; la dilatation moyenne du quartz est en effet très élevée et égale à 1206×10^{-8}. La silice fondue donne seulement 150×10^{-8}.

Étude de la dilatation de quelques borates. — On peut obtenir vitreux les borates de sodium et de lithine depuis $Na^2O\ 2B^2O^3$ et $Li^2O\ 3B^2O^3$ jusqu'à B^2O^3.

Les borates de plomb ne se dévitrifient pas quand la proportion d'oxyde de plomb est supérieure à 1PbO pour 0,33 B^2O^3. La proportion d'acide borique ne doit pas dépasser une limite comprise entre $PbO\ 3B^2O^3$ et $PbO\ 4B^2O^3$ sinon il y a séparation de deux couches dans le creuset ; l'une contient le verre limite saturé de B^2O^3 et se trouve au fond du creuset ; l'autre qui surnage est composée d'anhydride borique presque pur.

Le seul borate de zinc vitreux réalisable est ZnO, $0{,}67B^2O^3$. Ce corps se dévitrifie facilement en cristaux d'apparence cubique : avec une proportion plus forte d'oxyde de zinc on ne peut pas obtenir de borate vitrifié : si c'est la quantité d'anhydride borique qui augmente, l'excès d'anhydre se sépare.

A propos de la préparation de ces borates, il est intéressant de faire connaître la quantité d'anhydride borique qui peut se volatiliser pendant la chauffe.

Dix grammes d'anhydride borique pur fondu maintenus pendant quinze minutes au rouge vif ont donné une perte de 0,102 soit 1 %.

Dans d'autres expériences où l'on fondait de l'anhydride borique pur et du carbonate de soude.

la perte n'a jamais dépassé cette valeur, à la condition de ne pas prolonger l'action de la chaleur au-delà de la fusion.

Dans les applications industrielles concernant la verrerie, on chauffe il est vrai pendant longtemps à haute température, mais comme la teneur ne dépasse pas 15 %, la perte par volatilisation peut être considérée comme négligeable. L'expérience suivante permet de rendre compte de cette affirmation.

Six grammes de verre à bouteilles de Blanzy additionnés d'un poids égal d'anhydride borique fondu ont été maintenus pendant 8 minutes à la plus haute température que donne le four Schlœsing; la perte observée a été de 2 %.

Le tableau ci-dessous donne les coefficients mesurées pour quelques borates.

Formules	Composition en poids		Composition en volume	Coefficient de dilatation
$Na^2O\ 2B^2O^3$	Na^2O B^2O^3	30,7 69,3	29,6 70,4	1119
$Na^2O\ 3B^2O^3$	Na^2O B^2O^3	28,6 71,4	27,5 72,5	942
$Na^2O\ 4B^2O^3$	Na^2O B^2O^3	14,7 85,3	14,1 85,9	876
$Na^2O\ 10,18B^2O^3$	Na^2O B^2O^3	8 92	7,6 92,4	967
$Na^2O\ 16,83B^2O^3$	Na^2O B^2O^3	5 95	4,8 95,2	1050
$Li^2O\ 3B^2O^3$	Li^2O B^2O^3	12,5 87,5	12,2 87,8	710
$Li^2O\ 4B^2O^3$	Li^2O B^2O^3	9,68 90,22	9,5 90,5	622
$Li^2O\ 5B^2O^3$	Li^2O B^2O^3	7,9 92,1	7,7 92,3	678
$Li^2O\ 10B^2O^3$	Li^2O B^2O^3	4,1 95,9	4,4 9,6	934
$PbO\ 0,33B^2O^3$	PbO B^2O^3	90,5 9,4	65,6 34,4	1307
$PbO\ B^2O^3$	PbO B^2O^3	76,1 23,9	39,2 60,8	1011
$PbO\ 2B^2O^3$	PbO B^2O^3	61,4 38,6	23,9 76,1	706
$PbO\ 2,5B^2O^3$	PbO B^2O^3	56,0 44,0	20,1 79,9	641
$PbO\ 3B^2O^3$	PbO B^2O^3	51,4 48,6	17,3 82,7	706
$ZnO\ 0,67B^2O^3$	ZnO B^2O^3	63,5 36,5	48,2 59,8	411
B^2O^3				1446

Additions d'acide borique à des verres industriels. — Quelques expériences, poursuivies en vue de déterminer l'influence de l'acide borique sur la dilatation des verres, ont été faites en ajoutant des quantités croissantes d'acide borique aux trois verres suivants : verre blanc ordinaire, verre à bouteilles, verre à glace.

La composition du verre blanc n'était pas connue ; l'échantillon provenait d'un agitateur.

Les deux autres échantillons avaient la composition suivante :

	Verre à bouteilles de Blanzy	Verre à glace de Saint-Gobain
CaO	20,7	14,00
Na^2O	2	12,75 (Na^2O + K^2O)
K^2O	5,1	
MgO	5,1	
Al^2O^3	5,4	1,5 (Al^2O^3 + Fe^2O^3)
Fe^2O^3	1,6	
SiO^2	60,1	71,75
	100,0	100,00

On peut représenter aussi ces deux verres par les deux formules typiques suivantes :

$$1{,}72SiO^2,\ 0{,}13M^2O^3,\ MO \qquad 2{,}5SiO^2,\ 0{,}3M^2O^3,\ 1MO.$$

On peut ajouter au verre blanc jusqu'à 69 % d'anhydride borique ; au-delà, il y a séparation de tout l'anhydride ajouté en excès. Ce verre à 69 % d'anhydride borique n'est déjà pas homogène, on y découvre des parties opaques où l'anhydride commence à se séparer.

Le verre à bouteilles se dévitrifie pour une addition de 15 % d'anhydride borique. L'examen microscopique ne laisse voir aucune trace de cristallisation, il semble plutôt y avoir une émulsion de deux verres dont la séparation nette ne peut se produire à cause de l'alumine qui rend le verre pâteux. Cette dévitrification est extrêmement légère, le verre obtenu est bleu opale par réflexion et jaune verdâtre par transparence. Si l'addition est supérieure à 15 %, le verre est blanc opaque et absolument dévitrifié ; au-dessus de 50 % l'émulsion est grossière et visible à l'œil

Il n'est pas possible de polir ces derniers verres suffisamment pour donner des anneaux, aussi n'a-t-on pu effectuer avec eux de déterminations.

Pour le verre de Saint-Gobain, 40 % a été le maximum qu'il est possible d'ajouter. A cette limite le verre n'est déjà plus homogène. La séparation de l'anhydride borique est plus facile qu'avec le verre blanc d'agitateur ; il est probable que ce fait est dû à l'absence de l'alumine et à la grande teneur en chaux.

Comme dans le cas des borates simples, on constate que le minimum est d'autant plus accentué que la dilatation du verre auquel on a fait les additions était plus élevée. L'effet pratique que l'anhydride borique semble donner le plus facilement est un abaissement dans la dilatation ; c'est pour cela d'ailleurs qu'il est employé en faïencerie.

	Composition			Coefficient de dilatation
	en poids		en volume	
Anhydride borique				1446
Verre blanc				884
Verre blanc et anhydride borique	verre blanc B^2O^3	70,7 29,3	65,4 34,6	723
»	verre blanc B^2O^3	57,2 42,8	51,1 48,9	607
»	verre blanc B^2O^3	38,6 61,4	32,9 67,1	632
»	verre blanc B^2O^3	30,8 69,2	25,8 74,2	686
Verre à bouteilles et anhydride borique				696
	verre B^2O^3	85 15	80,1 19,9	663
	verre B^2O^3	75 25	67,8 32,2	632
	verre B^2O^3	70 30	62,2 37,8	661
	verre B^2O^3	50 50	41,5 58,5	890
Verre à glace				819
Verre à glace et anhydride borique	verre B^2O^3	94 6	92,3 7,7	724
»	verre B^2O^3	80 20	75,5 24,5	662
	verre B^2O^3	60 40	53,7 46,3	601

Pour terminer ce qui est relatif à l'anhydride borique, nous donnerons les coefficients de dilatation de trois silicoborates de plomb ; ces nombres sont sensiblement la moyenne des nombres correspondants obtenus avec les borates et silicates de plomb du même type, c'est-à-dire renfermant pour une molécule d'oxyde de plomb le même nombre de molécules d'anhydride.

Nous ajouterons aussi le résultat des mesures effectuées sur des verres dérivés du borate de zinc par substitution d'une molécule de MnO, CuO, CaO à une molécule de ZnO. Dans le dernier mélange on a remplacé deux molécules d'oxyde de zinc par deux molécules de chaux ; ce corps est, du reste, totalement différent des précédents ; il est complètement cristallisé, ce n'est plus un

verre. L'examen du tableau montre que la dilatation s'élève de plus en plus quand on remplace ZnO par CuO, puis MnO, puis CaO.

Formules	Composition en poids		Composition en volume	Coefficient de dilatation
$PbO\ 0{,}5SiO^2\ 0{,}5B^2O^3$	PbO SiO^2 B^2O^3	78 10 12	42,3 23,8 33,9	953
$PbO\ 2{,}17SiO^2\ 0{,}43B^2O^3$	PbO SiO^2 B^2O^3	57 33,4 9,6	23,4 57,0 19,6	750
$PbO\ SiO^2\ B^2O^3$.	PbO SiO^2 B^2O^3	63,3 18 9 19,8	26,2 32,5 41,3	728
$CuO\ 2ZnO\ 2B^2O^3$	CuO ZnO B^2O^3	20,8 42,6 36,6	13.1 23,7 63,2	467
$MnO\ 2ZnO\ 2B^2O^3$	MnO ZnO B^2O^3	19,0 43.6 37,4	13,7 22,3 64,0	501
$CaO\ 2ZnO\ 2B^2O^3$	CaO ZnO B^2O^3	15,6 45,4 39	26,7 11,0 62,3	623
$2CaO\ ZnO\ 2B^2O^3$	CaO ZnO B^2O^3	33,6 24,4 42,0	26,7 11,0 62,3	

Tout comme l'anhydride borique, l'oxyde de plomb est susceptible de donner un minimum de dilatation, mais l'effet produit est peu marqué et ne paraît pas absolument général : 6 % en poids d'oxyde de plomb ajoutés à la couverte de Sèvres relèvent la dilatation de 514 à 551.

Verres	Composition en poids		Composition en volume	Coefficient de dilatation
Verre à bouteilles				696
	verre PbO	96 4	98,86 1,14	652
	verre PbO	92 8	97,62 2,38	633
	verre PbO	84 16	95,05 4,95	618
	verre PbO	75 25	91,5 8,5	653
	verre PbO	60 40	84,1 15,9	701
	verre PbO	40 60	69,0 31,0	806
Verre à glace				819
	verre PbO	94 6	98,4 1,6	7[illegible]3
	verre PbO	80 20	92,94 6,00	785
	verre PbO	60 40	85,4 14,6	842
	verre PbO	40 60	72,2 27,8	865
$K^2O\ 6SiO^2$				
	K^2O SiO^2	20,70 79,30	17.7 82,3	1000
$K^2O\ PbO\ 6SiO^2$				
	PbO K^2O SiO^2	32,9 13,9 53,2	8,2 16,2 75,6	7

L'examen du tableau nous fait voir que les mesures ont pu être effectuées sur des verres à bouteilles et à glace contenant 60 % d'oxyde de plomb, mais il n'y a pas lieu d'attacher grande importance à ce résultat, car les verres ainsi obtenus ne sont plus homogènes. On a ajouté au bas du tableau les résultats provenant des expériences faites avec le silicate $K^2O\ 6SiO^2$. La dilatation trouvée 675 est de beaucoup inférieure à la moyenne des dilatations de $PbO\ 2SiO^2$ et $K^2O\ 3SiO^2$. Ce fait montre une fois de plus le peu d'exactitude de toute loi additive des dilatations.

Il était intéressant de chercher à se rendre compte de l'intervention de l'alumine dans la composition des verres, malheureusement l'infusibilité, résultant de l'introduction de cet oxyde en proportion notable, limite les additions de ce corps.

Les borates et silicates de plomb supportent assez bien de fortes additions d'alumine ; on peut en ajouter 35 % au silicate $PbO\ SiO^2$ et 25 % à $PbO\ 2SiO^2$. Les borates d'alumine n'ayant pu être obtenus à l'état vitreux, on a fait des verres avec des mélanges d'alumine et de borax. On a étudié aussi d'autres verres préparés soit avec de l'alumine et des silicates de plomb, soit avec de l'orthose et du borax.

L'examen du tableau nous montrera que des additions croissantes d'alumine conduisent à une dilatation minima. Avec les borates de plomb, le minimum de dilatation correspond à un borate plus riche en anhydride borique que les borates de plomb seuls. Les mélanges d'orthose et de borax (tableau de la page 687) présentent une dilatation qui est sensiblement la moyenne de celle des corps mêlés.

Il suffit d'examiner le tableau pour se rendre compte que l'addition de petites quantités d'alumine aux verres a pour effet d'abaisser la dilatation et que l'effet est d'autant plus marqué que le verre est plus acide.

Formules	Composition en poids	Composition en volume	Coefficient de dilatation × 10^8	Numéros des essais
$PbO\ SiO^2$	PbO 78,8 SiO^2 21.2	47,1 52,9	881	1
$PbO\ SiO^2\ 0{,}29Al^2O^3$	PbO 71,4 SiO^2 19,1 Al^2O^3 9,5	40,9 45,9 13,2	746	2
$PbO\ SiO^2\ 0{,}58Al^2O^3$	PbO 65 SiO^2 17,5 Al^2O^3 17,5	3,6 40,6 23,4	574	3
$PbO\ SiO^2\ 1{,}16Al^2O^3$	PbO 55,3 SiO^2 14,9 Al^2O^3 29,8	29,3 32,9 37,8	621	4
$PbO\ SiO^2\ 1{,}45Al^2O^3$	PbO 51,6 SiO^2 13,8 Al^2O^3 34,6	26,7 30,1 43,2	759	5
$PbO\ 2SiO^2$	PbO 65 SiO^2 35	30,8 69,2	809	6
$PbO\ 2SiO^2\ 0{,}16Al^2O^3$	PbO 62.5 SiO^2 33,5 Al^2O^3 4,0	42,5 50,9 6,5	570	7
$PbO\ 2SiO^2\ 1{,}16Al^2O^3$	PbO 48,2 SiO^2 25,9 Al^2O^3 25,9	22 49,4 28,4	440	8
$PbO\ 1{,}47B^2O^3\ 1{,}40Al^2O^3$	PbO 47,2 B^2O^3 22,2 Al^2O^3 30,6	20,2 48,2 31,5	661	9
$PbO\ 2{,}64B^2O^3\ 1{,}78Al^2O^3$	PbO 38,8 B^2O^3 30,6 Al^2O^3 30.6	14.5 57,9 27,5	574	10
$PbO\ 4{,}15B^2O^3\ 2{,}25Al^2O^3$	PbO 30,6 B^2O^3 38,8 Al^2O^3 30,6	10,1 65,3 24,5	529	11
$PbO\ 10{,}30B^2O^3\ 4{,}14Al^2O^3$	PbO 16,7 B^2O^3 52,7 Al^2O^3 30,6	4,6 74,7 20,6	659	12
$ZnO\ B^2O^3Al^2O^3$	ZnO 49.1 B^2O^3 33,9 Al^2O^3 17	27,3 58,6 14.0	505	13

Formules	Composition en poids	Composition en volume	Coefficient de dilatation × 10^{-3}	Numéros des essais
Orthose fondue			721	14
Orthose et $Na^2O\ 2B^2O^3$	orthose 66,7 borax 33,3	61,1 38,9	855	15
»	orthose 50 borax 50	43,9 56,1	906	16
Borax anhydre			1119	17
Kaolin et borax	kaolin 50,0 borax 50	41 59	867	18

Avant d'aller plus loin il y a lieu de faire quelques observations sur ces essais ;

3, très légèrement dévitrifié, à peine opaque.

4, légèrement dévitrifié.

5, n'ayant pu être coulé a été fondu et aggloméré dans un moule de terre, pas très homogène, dévitrifié.

7, bien transparent, complètement vitreux.

8, n'ayant pu être coulé a été broyé et aggloméré au rouge dans un moule de terre ; ne paraît pas très homogène, en partie dévitrifié.

9, 10, 11, 12, tous ces borates de plomb et d'aluminium sont très fluides ; il sont tous légèrement dévitrifiés.

13, légèrement dévitrifié.

14, obtenu en chauffant l'orthose au rouge jusqu'au ramollissement de façon à lui faire perdre toute forme cristalline.

Ces remarques que M. Grenet a consignées à côté de ses résultats ont leur raison d'être, car l'état physique de plusieurs des échantillons soumis à l'expérience nécessite des réserves. Toutes les fois qu'il y a dévitrification, on comprend que ce phénomène peut apporter des perturbations.

Additions empiriques à des verres industriels. — On a fait aussi des additions de différents corps à des verres connus pour étudier les changements que la dilatation des verres industriels éprouve quand on fait varier la proportion de chacun de leurs constituants. Je ne transcrirai pas ici intégralement le tableau des résultats des mesures, cette énumération allongerait indéfiniment cet extrait mais j'en ferai ressortir les principaux points.

Les additions des corps suivants ont augmenté la dilatation : potasse, soude, lithine, fluorure de calcium, chaux, phosphate de chaux. A part ce dernier corps, la proportion des éléments introduits n'a pas dépassé 8 °/₀, le phosphate de calcium entrait pour 20 °/₀ dans le mélange.

Le borate de chaux, l'oxyde de fer, l'alumine, la silice au contraire abaissent la dilatation. La baryte et la strontiane ont peu d'action.

Les additions d'oxyde de manganèse abaissent d'abord la dilatation et, pour une plus forte proportion, la relèvent ; ce corps donne un minimum de dilatation comme l'oxyde de plomb et l'anhydride borique.

L'oxyde de zinc dans les proportions où il a pu être ajouté au verre à glace abaisse la dilatation. C'est un des oxydes qui donnent l'abaissement le plus considérable.

L'addition de fluorure de calcium au verre à glace donne des résultats différents suivant la teneur du mélange : à 8 °/₀ le verre est opale, à 50 °/₀ le verre est complètement dévitrifié.

Conclusions

D'après ces résultats nous voyons qu'un grand nombre de corps (B^2O^3, PbO, CaO, MnO, Al^2O^3) ajoutés en faible quantité à un verre abaissent la dilatation et la relèvent quand la proportion est plus forte.

Les silicates doubles de potasse et de soude ont une dilatation moindre que la moyenne des silicates simples correspondants. Il semble donc naturel d'employer des verres de composition simple pour obtenir de hautes dilatations et au contraire des verres de composition complexe pour les basses dilatations puisque l'effet d'un élément nouveau est d'abaisser la dilatation.

L'alumine, bien qu'abaissant la dilatation des verres dans les proportions où on peut l'ajouter, permet, à cause de l'inaltérabilité toute spéciale qu'elle communique aux verres, d'obtenir des silicates très alcalins, à haute dilatation et résistant bien à l'eau.

La cryolithe, quand elle est ajoutée en quantité suffisante pour cristalliser dans les verres, en élève beaucoup la dilatation.

Le fluorure de calcium, malgré la dilatation élevée de la fluorine, ne relève que peu la dilatation : dès que la proportion qui entre dans le verre est un peu forte, le verre se dévitrifie complètement. Ce résultat n'a rien de surprenant à ce qu'il me semble, étant données les réactions complexes qui peuvent prendre naissance entre le fluorure de calcium et le silicate.

Le phosphate de chaux rendant le verre très basique, permet d'ajouter une plus forte quantité de fluorure de calcium.

En résumé, au point de vue de l'action sur la dilatation des verres industriels, les corps étudiés peuvent se ranger en deux classes.

Augmentent la dilatation :

Potasse, soude, lithine, chaux, phosphate de chaux, fluorure de calcium, cryolithe.

Abaissent la dilatation :

Anhydride borique, silice, alumine, oxyde de plomb, oxyde de zinc, oxyde de fer, oxydes colorants, cryolithe en faible proportion.

Sur l'emploi en céramique des borates naturels. — Actuellement presque tout l'anhydride borique nécessaire à la préparation des émaux et des vernis de poterie est introduit soit à l'état de borax soit à l'état d'acide borique. Il est bien évident que si l'on pouvait remplacer ces produits artificiels par un minerai naturel convenable ayant une teneur satisfaisante en anhydride borique, l'industrie ferait un bénéfice correspondant à toute la main-d'œuvre nécessaire pour amener les matières premières borifères à l'état de borate de sodium ou d'acide borique.

La nature nous offre un certain nombre de borates parmi lesquels nous citerons : la Pricéite $3CaO, 7H^2O, 4B^2O^3$, l'Hayésie ou Borocalcite $CaO, 6H^2O, 2B^2O^3$, la Boronatrocalcite ou Ulexite $Na^2O, 2B^2O^3, 2 (CaO\ 2B^2O^3) + 18H^2O$, la Rhodizite $K^2O, 2Al^2O^3, 3B^2O^3$, la Boracite $6MgO^8B^2O^3 + MgCl^2$.

Des tentatives très intéressantes viennent d'être faites pour utiliser un minerai assez abondant que l'on expédie en Europe de Panderma (Asie Mineure). Le minéral brut au sortir de la carrière est enrichi par un traitement spécial fait au voisinage des lieux d'extraction ; c'est ce produit que l'on désigne sous le nom de Pandermite. En somme, c'est une borocalcite convenablement débarrassée de sa gangue et de la plus grande quantité de son eau de constitution.

Voici une analyse de Pandermite. En mettant à côté la composition théorique de la pricéite on voit de suite la plus grande richesse en anhydride borique du minerai travaillé.

	Pandermite	Borocalcite
B^2O^3	55,73	45,20
CaO	37,07	30,70
MgO	0,45	0,50
SO^3	2,55	2,20
CO^2	traces	0,20
Al^2O^3 et Fe^2O^3	0,10	0,90
H^2O	3,63	18,46
Résidu	0,38	1,78
	99,91	99,94

En Angleterre des potiers ont substitué dans leurs frittes de la pandermite à du borax. Nous reviendrons sur ces résultats, mais il suffit d'examiner la composition d'une couverte, par exemple de Longport, pour concevoir la possibilité de cette substitution :

La fritte est formée de :

Borax	150	Craie	48
Pegmatite	90	Kaolin	19
Flint	115		

La couverte est faite avec :

Fritte	314	Cerise	118
Pegmatite	157	Flint	34

Il y a en effet les éléments d'un borate de chaux, puisqu'on introduit du borate de soude et de la craie ; on est donc libre, si l'on y voit un avantage, de mettre à leur place du borate de chaux et du carbonate de soude.

Voici maintenant des formules de frittes et couvertes transformées en Angleterre.

Fritte majolique

	Formule ancienne		Formule nouvelle
Borax	104	Pandermite	68
Blanc de Paris (craie)	45	Bicarbonate de soude	45
Silex	28	Silex	28
Pegmatite	105	Pegmatite	105

Autres frittes

	Formules anciennes		Formules nouvelles	
	A	B	A′	B′
Borax	104	104	68	68
Blanc de Paris	45	45		
Bicarbonate de soude	28		73	45
Silex	28	45	28	45
Kaolin	28		28	
Pegmatite	98		98	
Feldspath		196		196

Au point de vue du résultat les potiers estiment que le borate de chaux, sous forme de pandermite ou borocalcite, additionné de bicarbonate de soude, est équivalent, pour la préparation des frittes, à des mélanges de borax et de craie. La boracite, naturellement, doit être employée en plus grande quantité ; 80,75 de borocalcite équivalent à 68 de Pandermite. La constance dans la composition de cette dernière matière et son facile broyage militent en faveur de la pandermite et lui font donner la préférence sur les produits similaires. On peut aussi employer directement la pandermite dans la préparation de certains verres car on a de suite des matières insolubles, ce qui permet d'éviter le frittage.

Voici deux formules par exemple :

Pandermite	68	68	Pegmatite	70	56
Silex	42	56	Céruse	168	112

qui montrent bien la possibilité de la préparation immédiate sans fritte.

Étude sur la pandermite

Une question intéressante pour l'emploi de la pandermite se pose tout de suite. Quel est son rôle au point de vue de la dilatation? M. Damour qui avait déjà fait des mesures analogues a exécuté un certain nombre de déterminations dont nous allons parler. Employée seule la pandermite a une dilatation inférieure à celle du fer; elle est de 625×10^{-8} tandis que pour le fer elle est de 110×10^{-8}. On voit immédiatement qu'un autre problème va se présenter, car il va falloir chercher quels sont les corps à ajouter, pouvant augmenter la dilatation et entrant dans la composition des émaux. Ces corps ont été choisis parmi des matières premières commerciales telles que : feldspath, spath fluor, kaolin, sable siliceux, carbonate de soude, cryolithe. A cette liste il faut ajouter la pétalite, le rutile et le zircon avec lesquels on a fait aussi quelques expériences. Pour ce travail on s'est contenté de la composition normale calculée des espèces minéralogiques définies. Avant d'entrer plus avant dans la description des expériences nous indiquerons comment ont été faites les déterminations de solubilité des émaux (1) ; on sait en effet qu'une condition importante à réaliser est l'insolubilité. Cette question a un grand intért car pour un grand nombre d'usages il n'y a pas possibilité d'employer des émaux trop altérables.

Les borates sont solubles dans l'eau acidulée, les borosilicates sont solubles aussi, mais si la teneur en silice est suffisante on peut notablement diminuer cette solubilité.

Pour étudier cette solubilité, pour chaque essai on a pulvérisé finement la masse de manière à la faire passer au tamis 140, puis on a traité la poudre par l'acide chlorhydrique normal à 36,5 gr. d'acide par litre pendant deux minutes à l'ébullition puis pendant 3 heures à 100°. En pesant après le résidu insoluble il est possible de construire une échelle de solubilité de 0 à 100 ; le quartz qui est insoluble occupe naturellement le 0 et un corps totatement soluble le 100. Pour se rendre compte de la valeur de la méthode, on a essayé successivement le verre de St Gobain pratiquement considéré comme insoluble et l'on a trouvé 13 ; pour un émail Appert le chiffre trouvé fut 61.

La fusibilité se détermine dans la mouffle à récupération de M. Damour ; les émaux en poudre préalablement frittés sont posés sur une plaque de tôle dans la mouffle convenablement réglée.

Influence des additions de quelques corps à la pandermite. — Les additions de *feldspath* jusqu'à 70 °/₀ ont donné une dilatation plus élevée, mais la prépaparation est délicate car il se produit un départ d'anhydride borique pour peu que la température dépasse un peu celle de la vitrification. La perte peut atteindre 15 à 28 °/₀ si l'on exagère le feu.

Il a semblé que la fritte formée de 40 de pandermite et 60 de feldspath donnait la plus grande dilatation. Cette fritte fusible à 900° ne laisse pas partir d'anhydride borique, elle est médiocrement dure et se broie facilement.

(1) La pandermite est attaquable par l'acide chlorhydrique.

Par suite de la substitution *du spath fluor* au feldspath on obtient une fritte (40 % de pandermite et 60 % de spath fluor) à dilatation très élevée 1167. Très fluide à 750°, elle peut donc être fondue à une température où le départ d'anhydride borique ou de fluor n'est pas à craindre.

L'introduction de *kaolin* n'a pas été heureuse, elle a abaissé la dilatation ; ceci semble d'accord avec les travaux qui donnent l'alumine comme diminuant la dilatation (1).

La *pétalite*, peu employée jusqu'ici, a donné des résultats inférieurs au feldspath. S'il améliore l'insolubilité, il donne des dilatations beaucoup plus faibles que celles des mélanges de pandermite et de feldspath.

En associant à de la pandermite des *silicates de soude* ayant eux-mêmes des dilatations élevées il a paru possible d'augmenter la dilatation. On a atteint 804×10^{-8} comme coefficient du mélange : pandermite 30, silice 50, carbonate de soude 20.

Le point de fusion de cette composition est au-dessous de 850°, elle est peu soluble dans les acides.

Le *rutile* seul n'a pas donné ce que l'on espérait ; car, quoique des expériences précédentes eussent montré qu'il pouvait agir beaucoup dans un sens ou dans l'autre sur la dilatation, il semblerait pourtant avantageux, car il retiendrait B^2O^3.

De tous les mélanges binaires étudiés ce sont les frittes à base de feldspath ou de spath fluor qui ont paru les plus intéressantes.

Le mélange indiqué plus haut (40 pandermite, 60 feldspath) a une dilatation de 764×10^{-8}, aussi était-il tout indiqué pour de nouveaux essais. On y a ajouté des poids égaux de sable blanc et d'oxydes anhydres (1) ; les expériences ont porté sur les oxydes de fer, chrome, nickel, cobalt, magnésium, zinc et étain. On prenait 90 de fritte, 5 de silice et 5 d'oxyde.

Les mêmes expériences ont été faites également avec la fritte à base de spath fluor. Les oxydes d'étain, de cobalt, de magnésium ont donné les nombres suivants : 1241, 1143, 1240.

Indépendamment de ces additions d'oxydes on a essayé quelques émaux avec cette fritte à base de spath fluor. En voici quelques-uns :

Cryolithe	8	10	12	10
Carbonate de sodium	8,5	8,5	8,5	8,6
Silice	25	25	25	30
Rutile	2	5	8	5
Fritte	60	55	50	50
Dilatation	1151	1077	1110	1066

Les trois premiers sont malheureusement solubles dans les acides ; mais le dernier résiste assez bien et s'applique facilement sur le fer ; il ne fond qu'à 1050°. Par des additions diverses on a cherché à l'améliorer. Par exemple avec 90 de fritte et 10 de pétalite on a une faible solubilité et la fusibilité s'abaisse notablement, car cet émail ne fond plus qu'à 850°. Il adhère au fer.

En diminuant la teneur en bore et augmentant la dose de silicium on prépare des émaux plus résistants aux acides.

Cryolithe	5,5	5,5	4
Carbonate de sodium	26	17	26
Silice	20	20	20
Rutile	40	40	20
Fritte	20	20	20
Dilatation	896	809	859

Avec la fritte suivante :

Carbonate de sodium	35
Rutile	50
Fritte au spath fluor	18

on peut préparer un autre émail :

Zircon	6
Rutile	4
Fritte	90

dont la dilatation est 940.

Ces quelques exemples peuvent faire comprendre le parti que l'on pourra tirer de la pandermite.

---

(1) Il y a sur ce sujet des contradictions dans les travaux. Les résultats des travaux de Seger dont nous avons publié un extrait sont en opposition avec les résultats trouvés à Sèvres. Ces derniers paraissent dignes de confiance.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Nouveaux bleus brevetés B et 4 B. — (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°). — Ces deux marques sont destinées à la teinture de la laine sur laquelle elles se fixent d'une manière égale en teignant au bouillon dans un bain additionné de 10 °/₀ de sel de Glauber et de 2 °/₀ d'acide sulfurique. La nuance de la marque B tient le milieu entre le vert et le bleu, elle est plus claire que celle du *Vert solide extra bleuâtre* de la même maison. La marque 4B est de nuance très pure. Ces deux matières colorantes qui sont des produits homogènes possèdent une solidité moyenne à la lumière, aux alcalis et aux acides ; leur résistance au foulon est augmentée par une teinture sur mordant de chrôme.

Le pouvoir égalisant très développé de ces deux marques les désigne tout naturellement pour la teinture des étoffes pour vêtements de dames, pour les fils de laine les plus fins ainsi que pour les étoffes de confection pour hommes, draps de billard, etc. Mélangées à l'*Azofuchsine*, à la *Fuchsine solide acide* B, elles fournissent de jolies nuances bleu marine et se prêtent bien aussi à la teinture de la soie, du cuir, des plumes, du papier, etc.

Alizarine-Saphirol B. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°. — Cette matière colorante se fixe en bain acide sur la laine, son pouvoir égalisant est égal à celui des meilleurs substituts de l'indigo et d'après les fabricants sa solidité à la lumière dépasserait celle de toutes les autres matières colorantes pour laine ; elle se distingue encore de celles-ci par une très grande résistance au frottement. L'Alizarine-saphirol B se fixe sur mordant de chrome en une nuance plus verte. Elle se prête spécialement à la production des nuances mode sur les tissus de confection pour dames ainsi que sur les filés. On obtient des bleus purs et clairs ainsi que des gris d'une solidité qui n'est possible qu'avec les couleurs d'alizarine. Les fabricants recommandent de combiner l'Alizarine-saphirol au Jaune solide extra, à l'Azofuchsine, à l'Orange II B. On peut aussi employer cette couleur pour la teinture des tissus mi-soie, car elle laisse la soie presque blanche.

On teint sur laine dans un bain maintenu au bouillon pendant une heure avec addition de :

Sel de Glauber	10 kg.
Acide sulfurique à 60° Bé	3 à 5 kg.

pour 100 kilogrammes de marchandise.

Pour la teinture des tissus laine et soie, si l'on veut laisser la soie blanche, il est avantageux de teindre en bain additionné d'acide acétique ; on emploiera, par exemple, un bain renfermant 10 à 15 kilogrammes d'acide acétique et on teindra au bouillon pendant 1/2 à 3/4 d'heure.

L'alizarine-Saphirol B est aussi recommandé à cause de son grand pouvoir égalisant et de sa bonne solidité pour la teinture des fils pour tapis.

Noir solide d'alizarine T (en pâte). (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°). — Ce noir qui est une véritable couleur d'alizarine posséderait les mêmes qualités que la matière colorante précédente ; il est destiné à compléter la série des Noir cyanine G et Noir bleu d'alizarine B. On mordance sur bain additionné pour 100 kilogrammes de marchandise de :

Chromate de potasse	3 kg.
Tartrate de potasse	2,5 kg.

pour les nuances foncées et de

Chromate de potasse	2 kg.
Tartrate de potasse	1,5 kg.

pour les nuances claires, puis on teint sur bain additionné de :

Acétate d'ammoniaque	3 kg.

en introduisant le fil dans le bain froid, et montant lentement au bouillon qu'on maintient 1/2 heure.

On ajoute 1 à 2 kilogrammes d'acide acétique et on continue à faire bouillir pendant une heure.

Brun benzochrôme 5 G. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°). — Cette nouvelle matière colorante de benzidine est homogène, elle complète la série des marques du même nom G. B. R et 3 R pour la teinture du coton. La teinture directe fournit un brun orange, solide à la

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1898, p. 393.

lumière, qui se distingue en mélanges par sa vivacité. Si l'on traite cette teinture directe avec 2 à 3 % de chromate de potasse, on obtient sans grand changement de nuance une résistance beaucoup plus grande au lavage. Si l'on travaille avec du sulfate de cuivre et du chromate de potasse la nuance se transforme en un brun cuir jaunâtre d'une excellente solidité à la lumière et au lavage ; la solidité aux acides de ces teintures est égale à celle des teintures obtenues avec les autres marques.

On teint au bouillon, pendant une heure, sur bain additionné de :

Sel de Glauber	10 à 20 %
Soude calcinée	1/2 à 1 %

on rince ; puis on passe dans un bain renfermant :

Chromate de potasse	3 %
Sulfate de cuivre	3 %

en entrant à 50-60°, puis portant au bouillon qu'on maintient 1/2 heure. Il est bon d'ajouter à ce bain 1 % d'acide acétique.

Benzo-olive. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°). — Cette matière colorante introduite dans le commerce il y a quelques années déjà était, paraît-il, un peu tombée dans l'oubli; les perfectionnements apportés dans sa fabrication qui ont eu pour conséquence d'en abaisser le prix, engagent les fabricants à la rappeler aux teinturiers. Elle fournit un vert sombre d'une bonne résistance à la lumière et au lavage et se distingue par un pouvoir égalisant qui permet de la mélanger à d'autres couleurs, telles que le Noir direct solide R. W. ou de l'aviver avec des couleurs basiques telles que l'Auramine, le Bleu turquoise etc. On obtient une solidité au lavage encore plus grande en ajoutant au bain de teinture 2 à 4 % de tannin.

Pour 100 kilogrammes de marchandise on teint sur bain renfermant 10 à 15 kilogrammes de sel de Glauber ou quantité égale de sel marin,

Violet-diazo R. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer à C°). — Ce violet, constitué par une nouvelle matière colorante diazotable dérivée de la Benzidine est destiné à être diazoté et copulé sur la fibre avec le développateur A ou le β-naphtol ; on obtient ainsi un violet solide au lavage, dont la nuance correspond à peu près à celle que donne la teinture directe avec le Congo-corinthe B. Mélangé à la Primuline, il donne du Bordeaux ou du Grenat; mélangé au Bleu diazo foncé 3B un rouge-bleu. La solidité à la lumière est moyenne, elle peut être augmentée par un passage au bain de sulfate de cuivre après le développement ; la solidité au lavage ne paraît pas bien forte.

Développateur noir ES. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°). — Ce développateur fournit sur tissu de coton pour impression avec le diazo de Benzidine un noir (noir à la glace).

Noir naphtylamine S. (Manufacture Lyonnaise de matières colorantes). —Le *Noir Naphtylamine S.* constitue une nouvelle marque ajoutée à celles qui ont été introduites il y a plusieurs mois sous la dénomination 4B et 6B, pour la teinture de la laine. Cette couleur couvre davantage que les anciennes marques et se distingue par la beauté de sa nuance qui ne change pas à la lumière artificielle ainsi que par un reflet vif et bleuté semblable à celui des noirs au campêche.

Les nuances obtenues sont très solides aux acides, au soufre, au décatissage.

Ce noir unit très bien ; on le teint d'après la méthode en usage pour les marques 4B et 6B soit avec addition de 10 % de sulfate de soude et 5 d'acide acétique en ajoutant vers la fin de l'opération 8 % de bisulfate de soude.

Avec 3 à 5 % de colorant on obtient un noir bleu très foncé.

Rouge Diamine 10 B. (Manufacture Lyonnaise de matières colorantes). — Cette nouvelle couleur diamine se fixe sur coton en teignant au bouillon sur bain additionné de

Carbonate de soude	2 %
Sulfate de soude	20 %

Il peut également servir à la teinture des articles laine et coton ainsi qu'à celle des articles soie et coton, de la même façon que les autres couleurs diamine.

Avec 3 % on obtient sur fil de coton un rouge foncé, avec 1 % un rouge rose. La solidité au lavage est relativement très bonne et supérieure à celle des Ecarlates diamine.

Naphtindone BR (Manufacture Lyonnaise de matières colorantes). — Cette nouvelle marque est, au dire des fabricants, d'une unisson plus facile et d'une nuance plus vive que les autres marques de naphtindone mais elle serait moins solide à la lumière ; sa résistance au lavage est par contre supérieure.

Teint avec 1 % de colorant en présence de

Extrait de sumac	10 %
Sel d'antimoine	1 1/2 %

il fournit un joli bleu, qui avec 3 % de colorant est très foncé.

La naphtindone BR ne peut pas servir comme la marque BB pour l'article rongé rouge sur bleu.

Bruns nitrazol-diamine G. B. RD et *BD* (Manufacture Lyonnaise de matières colorantes). Ces bruns sont très facilement solubles, à part la marque RD qui se dissout un peu moins facilement. On teint avec addition de

Carbonate de soude	2 %
Sulfate de soude	20 %

Pour les nuances foncées il est bon d'augmenter encore un peu la quantité de sulfate de soude afin de mieux épuiser les bains ; le Brun nitrazol diamine B surtout monte lentement et il faut en conséquence pour ce produit employer un bain plus concentré pour la première opération.

Après teinture on rince, puis on copule avec le nitrazol C ou avec la p-nitraniline C. Cette opération se fait sur un nouveau bain à froid. Voici à titre d'exemple les indications données par les fabricants pour la copulation avec le nitrazol C.

Pour 100 kilos de coton on garnit le bain froid avec : pour nuances claires.

Nitrazol C, dissous d'avance dans de l'eau froide et passé par un tamis en crin.	3 à 4 kg.
Carbonate de soude calciné, dissous d'avance	1 à 1 1/4 kg.
Acétate de soude, dissous d'avance	400 à 500 gr.

pour nuances foncées :

Nitrazol C	6 à 8 kg.
Carbonate de soude	1 1/2 à 2 kg.
Acétate de soude	600 à 800 gr.

On brasse ce bain pendant un moment, puis on y entre le coton, on lisse pendant 20 à 30 minutes, on sort, on rince et on savonne.

Les quatre marques ont une bonne solidité au lavage, même à une lessive très énergique le blanc est à peine coloré.

Ces produits permettent d'obtenir d'une façon économique les nuances brunes les plus courantes ; ils offrent spécialement un intérêt pour la teinture du coton en bourre et en flottes ainsi que des velours coton.

Les marques G et B n'ont de valeur qu'en teintes copulées, tandis que les marques RD et BD sont très intéressantes en teinture directe ; la marque RD compte parmi les bruns directs les plus solides au lavage ; la marque BD qui n'est pas tout à fait aussi bonne tient le milieu entre le Brun pour coton N et le Brun diamine B.

Les Bruns nitrazol BD à RD, ce dernier surtout, se distinguent, d'après les fabricants, par leurs nuances particulièrement nourries et en dehors de leur emploi pour les applications courantes ils rendront également d'excellents services dans l'industrie de la bonneterie, grâce à la qualité qu'ils ont de pouvoir se teindre aussi sur bain de savon et de carbonate de soude sans autre addition. En teinte directe le Brun RD donne un brun rouge assez foncé déjà avec 1 1/2 % de colorant et copulé avec le nitrazol C un brun moins rouge. La marque BD fournit des nuances qui se rapprochent plus du brun bistre. Sur velours coton, comme le montre un carnet d'échantillons, on obtient avec ces bruns des nuances d'un effet fort heureux.

Diaminogènes B et extra (Manufacture Lyonnaise de matières colorantes). — Dans une petite brochure que nous ne pouvons que signaler à nos lecteurs, la Manufacture Lyonnaise donne des renseignements complets sur la *teinture à la continue* des Diaminogènes B et extra sur tissus de coton mercerisés en remplacement du noir d'aniline par oxydation. D'après les fabricants les avantages essentiels des noirs au Diaminogène, comparés aux noirs d'aniline, peuvent se résumer comme suit :

La production en est sensiblement plus simple et offre plus de sécurité ;

La fibre n'est pas attaquée et conserve toute sa résistance ;

La marchandise teinte ne change pas en magasin.

Tandis que le diazotage et le développement se font déjà couramment sur des appareils continus la teinture se fait en général au jigger ou dans la cuve à tourniquet. La brochure à laquelle nous renvoyons le lecteur donne tout le détail des opérations et le dessin des appareils dans lesquels on les pratique.

Les échantillons qui accompagnent cette brochure nous montrent de fort beaux noirs obtenus par le procédé décrit.

Parmi les nombreux carnets d'échantillons édités par la Manufacture Lyonnaise avec un soin tout particulier nous signalerons encore les suivants. Concernant spécialement les couleurs Diamines bien connues de cette maison nous avons sous les yeux un carnet consacré *aux couleurs Diamine sur tissus de coton mercerisé pour doublures*. d'autres encore nous montrent l'emploi des mêmes couleurs sur *tissus mi-laine renaissance*, *sur tissus coton pour doublures* ; une fort belle carte d'échantillons nous présente des *nuances sur satin de Chine* ayant reçu un apprêt résistant au fer chaud et à l'eau, obtenues avec ces mêmes couleurs Diamine.

Les teintures en *noir sur jute* obtenues avec les *Noirs oxydiamine A et D* font aussi l'objet d'une petite carte qui ne manquera pas d'intérêt pour les teinturiers sur cette fibre ; enfin un fort joli carnet renfermant les nuances les plus variées est consacré à l'obtention de *nuances solides à la lumière sur laine de tapis*. Les couleurs employées pour obtenir les dites nuances sont principalement : le Jaune foulon O, le Jaune solide S, l'Orangé GG, la Cochenille brillante, la Crocéine AZ et le Cyanol extra, les Bleus Lanacyle, le Noir naphtylamine R et le Vert naphtol B.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique en excès	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude en excès	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude en excès	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Alizarine-saphirol B	Farbenfabriken vorm : Friedr. Bayer et Cº	Poudre noire	Bleue	Vire légèrement au violet	Décolore puis précipite	Décolore légèrement	Jaune
Nouveau Bleu carmin 4B	»	Poudre violet-bleu	Bleue	Vert jaune	Vert, puis violet-rouge	Pas de changement	Jaune pâle
Nouveau Bleu carmin B	»	Poudre verdâtre	»	»	Pas de changement, puis violet-rouge	Pas de changement	»
Noir direct RV	»	Poudre noire	Violet brun	Bleuit très légèrement, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Brun	Bleu gris
Brun Benzo pour chrôme 5G	»	Poudre brune	Jaune brun	Pâlit, puis précipite	Vire au brun foncé, puis précipite	Pas de changement	Bleu
Benzo-Olive	»	Poudre noire	Olive, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Devient foncé, puis précipite	Pas de changement	Violet bleu
Violet diazo R	»	»	Violet rouge	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet
Noir naphtylamine S	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre noire	Violet rouge	Violet bleu	Violet bleu	Violet rouge	Vert
Rouge Diamine 10B	»	Poudre brune	Rouge	Violet, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet avec stries vertes, bleues et rouges
Brun nitrazol-diamine G	»	Poudre brune	Brun rouge	Brunit et précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Brun rouge
Brun nitrazol-diamine B	»	»	»	Devient plus brun et précipite	Pas de changement	Pas de changement	»
Brun nitrazol-diamine RD	»	»	Jaune brun	Brun et précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Brun violacé
Brun nitrazol-diamine BD	»	Poudre noire	Brun	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Brun noir
Naphtindone BR	»	Poudre brune	Violet bleu	Bleu	Bleuit légèrement, puis précipite	Bleuit légèrement puis précipite	Vert

SUR LES KÉTONES DE LA VIOLETTE ET LES COMBINAISONS AVOISINANTES DE LA SÉRIE DU CITRAL (GÉRANIAL)

Par **M. Ferd. Tiemann** [1]

Traduction du mémoire original, revue et corrigée par l'auteur

(*Suite et fin*) [2]

L'ionone

I. — *Propriétés et caractères.*

Avant de décrire la décomposition progressive de l'ionone, plusieurs fois réalisée dans ces dernières années, je me propose de compléter les données déjà publiées sur cette kétone dans divers recueils. Nous savons que l'ionone se forme chaque fois qu'on fait agir un acide convenablement concentré sur la pseudo-ionone [3]. Nous avons montré dans ce qui précède [4] que l'ionone ainsi produite peut être purifiée par une distillation fractionnée méthodique ou par l'intermédiaire de produits de condensation avec des ammoniaques substituées, produits dédoublables par les acides.

Si l'on traite pendant peu de temps la pseudo-ionone par un acide dilué, on obtient une ionone peu chargée de polymères et de produits accessoires, mais la transformation est peu avancée. Les polymères et résines qui se forment en abondance, lorsqu'on prolonge l'ébullition, s'éliminent difficilement par fractionnement et élèvent de façon sensible le point d'ébullition de l'ionone isolée. Je préfère, dans ces conditions, soumettre à la distillation fractionnée les mélanges obtenus par l'action ménagée d'un acide, relativement pauvres en ionone, mais aussi peu chargés de polymères. Je constate tout de suite que, dans l'un comme dans l'autre cas, on aboutit à la même ionone.

Nous avons déjà signalé [5] comme produits de condensation avec des ammoniaques composées, utiles pour la purification chimique de l'ionone, l'oxime et la phénylhydrazone de cette acétone.

L'oxime obtenue par le procédé habituel se présente d'abord toujours sous forme huileuse.

Il en est de même de la phénylhydrazone obtenue par digestion de quantités équimoléculaires de phénylhydrazine et d'ionone [6].

L'un et l'autre de ces produits de condensation peuvent être débarrassés d'impuretés volatiles par un traitement à la vapeur d'eau, dans les conditions décrites pour la purification de l'ironephényl-hydrazone [7]. Les impuretés peu volatiles de l'ionone brute, non éliminées par le traitement chimique, disparaissent à la rectification ultérieure. Lorsqu'elles sont très abondantes, la distillation ne peut plus être effectuée directement dans le vide ; il convient alors de procéder par entrainement à la vapeur d'eau vive.

L'oxime de l'ionone quoique moins entraînable que l'ionone est cependant assez volatile pour qu'on ne puisse éviter des pertes assez importantes lorsqu'on applique à l'oxime le même mode de purification.

La semicarbazone de l'ionone, obtenue également d'abord en liquide huileux, dont le dédoublement par les acides est plus facile et plus net, se prête mieux que les combinaisons précédentes à la purification de cette kétone.

Il est indifférent pour la purification de l'ionone au moyen de son oxime, phénylhydrazone ou semicarbazone, de partir d'une huile contenant en plus ou moins forte quantité de la pseudo-ionone, car les oxime, phénylhydrazone ou semicarbazone de cette dernière, lorsqu'on les dédouble sous l'action prolongée d'un excès d'acide, régénèrent non la pseudo-ionone mais l'ionone [8].

L'oxime de l'ionone se dédouble sans peine par les moyens connus. Pour la phénylhydrazone ou la semicarbazone, on opérera de préférence avec un acide en solution alcoolique diluée.

Les méthodes dont nous venons de parler pour la purification de l'ionone ont été déjà publiées dans divers brevets et dans nos précédentes communications touchant le parfum de la violette. En principe, ceci est vrai également en ce qui concerne le procédé de purification par la semicarbazone que nous n'avions pas encore employé à cette époque, mais qui était applicable par tacite extension.

Aujourd'hui je puis décrire un nouveau procédé pour la purification de l'ionone : le procédé au bisulfite de sodium.

De même que la pseudo-ionone, l'ionone, chauffée pendant assez longtemps avec une solution

(1) *Berichte*, 31, mai 1898, p. 809 et suivantes. — (2) Voir *Moniteur Scientifique*, septembre 1898, p. 609.
(3) Voir brevet allemand, n° 73089 et mémoire de Ferd. Tiemann et Paul Krüger. — *Berichte*, 26, p. 2693.
(4) *Monit. scient.*, p. 627. — (5) Brevet n° 73089. — (6) *Berichte*, 26, p. 2679.
(7) Brevet n° 72840 et *Berichte*, 26, p. 2679. — (8) Voyez brevet D. R. P. 73089.

aqueuse de bisulfite de sodium, se transforme en une combinaison soluble dans l'eau qu'on peut débarrasser par l'éther ou par un autre solvant analogue de tous les constituants non cétoniques de l'huile brute.

A cet effet, on chauffe l'ionone à purifier avec le double de son poids de bisulfite commercial étendu du quart à la moitié de son poids d'eau. Après 6 à 8 heures d'ébullition au réfrigérant à reflux, on laisse refroidir et purifie la solution obtenue par battages à l'éther. On peut dégager l'ionone de sa combinaison bisulfitique par un hydrate alcalin ou par l'acide sulfurique. On peut se débarrasser au préalable de la pseudo-ionone éventuellement contenue dans l'huile brute en mettant celle-ci en digestion avec de l'hydrate alcalin avant de traiter au bisulfite.

Je groupe ci-dessous les propriétés physiques observées avec l'ionone purifiée suivant diverses méthodes :

	Point d'ébullition sous 10 millimètres de mercure	Poids spécifique	Indice de réfraction (n_D)
Ionone purifiée par rectification systématique, par l'oxime ou par la phénylhydrazone	126-128°	à 20°C 0,9351	1,507
Ionone purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone . . .	128-129°	à 22°C 0,9349	1,507
Ionone purifiée par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique.	128-129°	à 18°C 0,939	1,512

Ces valeurs concordent, on le voit, autant qu'on peut le désirer lorsqu'on opère sur un composé kétonique très altérable, comme l'ionone, purifié par des méthodes très différentes et par divers expérimentateurs.

a) La constatation qualitative de l'ionone s'effectue de la façon la plus nette par l'essai à la bromphénylhydrazine (1). Lorsqu'on ajoute à une solution d'ionone dans l'acide acétique cristallisable une solution acétique à 10 °/₀ de p. bromphénylhydrazine, on voit au bout de peu de temps se former les aggrégats cristallins tout à fait caractéristiques de la p. bromphénylhydrazone de l'ionone. Le point de fusion, observé sur les cristaux simplement séchés sur une plaque de porcelaine dégourdie, est à 139° environ. Par cristallisation dans l'alcool, on arrive facilement au point de fusion régulier 142-143°C.

Le professeur Deecke à Greifswald a bien voulu examiner ces cristaux au point de vue cristallographique et optique. Il s'exprime à leur sujet comme suit :

« Feuillets minces, incolores, très brillants, limités en hexagones « ou octogones, un prisme et deux pinacoïdes. Les feuillets à six « pans ont donné les valeurs d'angles ci-contre :

H
α β
B

$\alpha = 129°$

$\beta = 102°$

« A l'examen optique, sous le microscope, les cristaux montrent une légère réfraction de la lu- « mière. Ils sont fortement biréfringents et l'extinction entre deux Nicols croisés est rectiligne. De « la grande face des feuillets émerge un axe incliné. Le système cristallin n'a pu être déterminé à « cause de la faible épaisseur des cristaux ; cependant la position oblique de la bissectrice les « rattache au système monoclinique. »

J'ai déjà fait observer que la présence de pseudo-ionone n'empêche en aucune façon la reconnaissance qualitative de l'ionone au moyen de la p. bromphénylhydrazine, le dérivé correspondant de la pseudo-ionone étant très soluble dans l'acide acétique.

Nous avons montré d'ailleurs, P. Krüger et moi (2), que la p. bromphénylhydrazone de l'ionone est facile à distinguer de celle de l'irone.

b) On peut aussi déterminer qualitativement l'ionone en transformant cette kétone, par l'acide iodhydrique à chaud, en ionène $C^{13}H^{18}$ (3) qu'on métamorphose par oxydations successives en anhydride ionirigène tricarbonique fondant à 214°. Si l'on veut se contenter pour cette recherche de préparer l'hydrocarbure intermédiaire ionène et le produit final anhydride ionirigène tricarbonique, il suffit de suivre la voie indiquée plus haut pour reconnaître, par le même procédé, la pseudo-ionone. Si l'on se propose de plus de tenir les produits intermédiaires de l'oxydation, également très caractéristiques de l'ionone, on suivra les indications du mémoire où nous avons décrit les phases successives de l'oxydation méthodique de l'ionone (4).

c) Enfin l'on peut encore s'assurer de l'identité de l'ionone en la dédoublant en ses deux modifications, α-ionone et β-ionone (iso-ionone) (5). Ici toutefois il faut posséder une ionone déjà suf-

(1) *Berichte*, 28, p. 1754. — (2) *Loc. cit.*). — (3) *Berichte*, 26, p. 2693.
(4) *Berichte*, 26, pp. 2694 et 2699. — (5) Voyez plus loin.

fisamment purifiée car la séparation de la β-ionone par cristallisation de sa semicarbazone ne réussit pas lorsqu'il y a des proportions un peu sensibles d'impuretés.

On peut, d'après ce que nous venons d'exposer, caractériser l'ionone par des moyens purement chimiques, sûrs, et sans trop de difficulté.

II. — *Contrôle de la formule de l'ionone, déduite de l'analyse méthodique de l'ionène, par l'analyse directe de l'ionone.*

Dans les observations préliminaires de mon mémoire, j'ai montré que la décomposition analytique de l'ionène conduit, pour l'ionone, à la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \; \diagup CH^3 \\ \qquad C \\ H^2C \qquad CH.CH : CH.CO.CH^3 \\ HC \qquad CH.CH^3 \\ \qquad CH \end{array}$$

On aboutit, à ce même schéma, en partant de la formule que nous avions admise pour le citral :

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \qquad CH.CH^2.CH : CH.C : CH.COH \\ CH^3 \diagup \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

et, par suite, pour la pseudo-ionone :

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \qquad CH.CH^2.CH : CH.C : CH.CH : CH.CO.CH^3 \\ CH^3 \diagup \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

en admettant que la pseudo-ionone se transforme par hydrolyse partielle en la combinaison

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \boxed{OH} \\ CH^3 \diagdown \\ \qquad C\boxed{H}.CH^2.CH : CH.CH.CH.CH : CH.CO\ CH^3 \\ CH^3 \diagup \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

qui donne l'ionone par perte d'eau.

Lorsque nous eûmes montré, W. Semmler et moi (1), que la formule du citral n'est pas celle que nous avons transcrite ci-dessus mais bien :

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \qquad C : CH.CH^2.CH^2.C : CH.COH \\ CH^3 \diagup \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

et que, par suite, la pseudo-ionone doit être :

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \qquad C : CH.CH^2.CH^2.C : CH.CH : CH.CO.CH^3 \\ CH^3 \diagup \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

MM. Barbier et Bouveault (2) reprenant notre hypothèse d'un composé intermédiaire, engendré par hydrolyse de la pseudo-ionone et générant par perte d'eau l'ionone, ont proposé, pour expliquer cette transformation, les formules suivantes, pour le produit intermédiaire :

$$\begin{array}{l} \qquad \boxed{OH} \\ CH^3 \diagdown \\ \qquad C.CH^2.CH^2.CH^2.C : C\boxed{H}.CH : CH.CO.CH^3 \\ CH^3 \diagup \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \end{array}$$

pour l'ionone :

$$\begin{array}{l} H^3C \diagdown \; \diagup CH^3 \\ \qquad C \\ H^2C \qquad C.CH : CH\ CO.CH^3 \\ H^2C \qquad C.CH^3 \\ \qquad CH^2 \end{array}$$

Celle ci par une nouvelle perte d'eau conduit, pour l'ionène, à la formule dérivée :

$$\begin{array}{l} H^3C \diagdown \; \diagup CH^3 \\ \qquad C \quad CH \\ \qquad\quad C \\ H^2C \qquad\qquad CH \\ H^2C \qquad\qquad C.CH^3 \\ \qquad\quad C \\ \qquad CH^2 \quad CH \end{array}$$

Les allures chimiques de l'ionone et les produits obtenus par sa décomposition analytique ne justifient pas ces conclusions en apparence si logiques.

(1) *Berichte*, 28, p. 2132. — (2) *Bulletin Soc. Chim.*, 15 (1896), p. 1007.

Si l'ionène possédait la constitution admise par Barbier et Bouveault, cet hydrocarbure dériverait d'une tétrahydro-naphtaline contenant un noyau benzène tout formé. D'après tout ce que nous savons, un semblable composé serait très stable à l'égard des agents d'oxydation et, en général, de tous autres réactifs. Or, c'est précisément le contraire que l'on observe pour l'ionène. Cet hydrocarbure a les caractères très marqués des terpènes cycliques et les agents d'oxydation, le brome, etc., l'attaquent très facilement. On ne peut s'expliquer ces faits qu'en admettant que les trois doubles liaisons de l'ionène sont réparties dans les deux chaînes fermées de cet hydrocarbure.

Nous sommes en mesure aujourd'hui, en nous appuyant sur la formule longuement discutée et prouvée de la pseudo-ionone, de tracer pour l'ionone et par suite pour l'ionène une formule répondant pleinement à la condition ci-dessus exprimée.

La formation d'hydrate de terpine que nous avons observée, R. Schmidt et moi (1), en partant du linalol et du géraniol, documente le mécanisme de l'hydrolyse dans les combinaisons terpéniques aliphatiques. Elle montre notamment que les hydroxyles, résiduels des molécules d'eau additionnées, se fixent aux atomes de carbone des terpènes aliphatiques, porteurs d'un ou de deux groupes méthyle.

Etendons cette observation, faite dans l'hydrolyse du géraniol, au cas de la pseudo-ionone. Nous sommes conduits à admettre que, sous l'action des acides, il se formera un composé représenté par le schéma :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C.\boxed{OH}\,CH^2.CH^2.CH^2.C(OH)(CH^3).\boxed{H}CH.CH : CH.CO.CH^3$$

Je ne tiens pas compte d'une fixation éventuelle d'eau par le reste de pseudo-ionone CH : CH.CO.CH³ puisque ce reste se retrouve dans l'ionone résultante.

La fermeture de l'anneau dans la pseudo-ionone hydrolysée ne peut se faire autrement que ne l'indique l'encadrement de la formule ci-dessus — si l'on tient compte des groupements d'atomes dans l'ionène ; mais le produit intermédiaire :

```
      H³C   CH³
         \ /
          C
        /   \
   H²C       CH.CH : CH.CO.CH³
    |         |
   H²C       (OH)C.CH³
        \   /
         CH²
```

peut emprunter les éléments nécessaires pour perdre de l'eau dans deux directions différentes.

D'après les propriétés de l'ionène, la séparation d'eau ne peut pas s'effectuer dans le sens du schéma de Barbier et Bouveault. La formule qui semble *a priori* la plus probable pour l'ionone serait :

```
   H³C   CH³
      \ /
       C
     /   \
 H²C       CH.CH : CH.CO.CH³
  |         |
 H²C       C.CH³
     \   //
       CH
```

D'où résulte pour l'ionène la formule :

```
   H³C   CH³
      \ /
       C      CH
     /   \   // \
 H²C      CH     CH
  |       |      |
 H²C      C      C.CH³
     \   // \   //
      CH      CH
```

Dans la première partie de ce mémoire, j'ai montré que, par oxydation analytique, l'irène se comporte comme un dihydrodérivé d'une naphtaline dihydrée symétrique de la formule :

```
        CH²
   /\  /  \
  |  ||    CH
  |  ||    CH
   \/  \  /
        CH²
```

tandis que l'ionène, dans les mêmes circonstances, offre les caractères d'un dihydrodérivé d'une naphtaline dihydrée asymétrique :

```
        CH²
   /\  /  \
  |  ||    CH²
  |  ||    CH
   \/  \  //
        CH
```

Ces considérations ne peuvent pas être invoquées à l'encontre des formules de l'ionone et de l'ionène que nous avons admises tout à l'heure ; car il est clair qu'un ionène de la formule ci-dessus peut, sous l'action des oxydants, passer facilement à la forme de combinaison :

(1) *Berichte*, 28, p. 2137.

```
H³C    CH³
    C        CH
H²C     CH       CH
|       |        |
H²C     C.OH     C.CH³
    HO.CH    CH
```

qui, par perte de 1 molécule d'eau, fournira un dérivé du déhydro-ionène :

```
H³C    CH³
    C      CH
H²C    C       CH
|      ||      |
H²C    C       C.CH³
   HO.CH    CH
```

et, par perte de deux molécules d'eau, donnera le déhydro-ionène :

```
H³C    CH³
    C      CH
H²C    C       CH
|      ||      |
HC     C       C.CH³
   CH      CH
```

La décomposition analytique directe de l'ionone a donné des résultats qui militent incontestablement en faveur de la formule :

```
H³C    CH³
    C
H²C      CH.CH : CH.CO.CH³
H²C      C.CH³
    CH
```

que nous considérons, dans l'état actuel, comme tenant compte le plus exactement de toutes les réactions connues de l'ionone.

Oxydation de l'ionone par le permanganate.

On la réalise de la façon la plus nette, dans les conditions suivantes : Dans une machine à agiter, on émulsionne 50 grammes d'ionone avec 2 litres d'eau glacée et l'on oxyde en ajoutant par petites portions 100 grammes de permanganate de potasse. Lorsque le liquide est décoloré, on traite le tout par un vif courant de vapeur d'eau pour entraîner l'ionone non-attaquée. On filtre et extrait la liqueur à l'éther pour en enlever tous les produits d'oxydation neutres. On acidule ensuite et extrait l'acide déplacé avec le même solvant. A l'évaporation, il reste environ 30 grammes d'une huile épaisse qui peu à peu se concrète en masse cristalline. On traite celle-ci, sans en isoler les cristaux, par une solution de bicarbonate de sodium, pour libérer les acides organiques faibles ou les lactones, qui prennent naissance en général dans des oxydations de ce genre, et que l'on extrait par battage à l'éther.

A l'évaporation, le solvant abandonne en effet une masse cristalline offrant les propriétés d'une lactone : l'oxy-ionolactone :

```
                H³C    CH³
                    C
                H²C    OC — CH
$C^{10}H^{16}O^3$ = |      |      |
                H²C    O      C(OH).CH³
                    CH
```

Par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, avec le concours de noir animal, on obtient cette lactone en petits cristaux durs, fondant à 130°, peu solubles dans l'eau froide, bien solubles dans l'alcool, le chloroforme et la benzine. Les lessives de soude caustique la dissolvent lentement et l'addition d'un acide déplace de ces solutions la lactone primitive. Celle-ci se forme toujours en petite quantité, représentant au plus 10 % de l'ionone mise en réaction. Elle est assez instable et se colore rapidement à l'air en jaune. Il est probable qu'il se produit dans ces circonstances une lactone non saturée par élimination d'eau :

```
H³C    CH³
    C
H²C    OC — CH
|      |     |
H²C    O     CH
    C
```

phénomène que j'ai plusieurs fois observé pour des oxylactones contenant le groupe :

```
C(OH).CH
|
CH³
```

En raison de son instabilité, nous n'avons pas encore réussi à obtenir cette substance à l'état de pureté analytique. Elle nous a donné à la combustion les chiffres :

$C^{10}H^{16}O^3$ calcul : C — 65,22 » H 8,59
trouvé : » 65,82-65,22 » 8,11-8,08

L'absorption de brome par la substance confirme l'état non saturé

que nous lui attribuons. Les résultats de l'analyse élémentaire ne laissent pas d'ailleurs de doute sur le mécanisme de formation de l'oxy-ionolactone par perte de la chaîne latérale : CH.CO CH^3 de l'ionone et fixation de deux groupes hydroxyles à la place de la double liaison de l'anneau de l'ionone. Il faut d'ailleurs que l'un au moins des hydroxyles se trouve en position γ ou δ par rapport au groupe carboxyde formé par la disjonction oxydante de cette chaîne latérale.

Le dérivé bromé de la formule $C^{10}H^{15}BrO^2$, qui se comporte comme une bromolactone saturée et l'acide fondant à 177°5, qui résulte du traitement de cette bromolactone par une lessive alcaline, viennent à l'appui de la formule développée plus haut. Ce dernier acide a la composition d'un acide dioxydihydrocyclogéranique, vraisemblablement :

H^3C CH^3 / C / H^2C CH.CO^2H / H^2C C(OH).CH^3 / CH / OH

Nous l'avons comparé et trouvé non-identique à l'acide dioxydihydrocyclogéranique que Fr. W. Semmler et moi avons préparé par oxydation directe de l'acide cyclogéranique (iso-géranique) (1).

L'acide dioxydihydrocyclogéranique fondant à 177°5 est une combinaison saturée, comme le montrent ses réactions avec le permanganate et avec le brome. Il se dissout facilement dans l'éther acétique, moins bien dans le benzène. Par cristallisation dans beaucoup d'eau, on l'obtient en cristaux durs, transparents et incolores comme verre.

$C^{10}H^{18}O^4$ calculé : C 59,41 H 8,91
trouvé : » 59,03-58,88 » 9,31-8,88

Par titrage alcalin nous l'avons caractérisé comme dioxacide monobasique.

Je traiterai ultérieurement de la différence des deux acides dioxydihydrocyclogéraniques. L'oxy-ionolactone est le premier produit d'oxydation saisissable de l'ionone : à ce titre elle offre un certain intérêt.

Acide géronique CH^3.CO.CH^2.C.CH^2CH^2.CO^2.H (C portant H^3C et CH^3)

(Acide diméthyl — 4 — heptanone — 6 — oïque)

Après extraction par l'éther de la solution dans le bicarbonate des premiers produits d'oxydation de l'ionone par le permanganate, on acidule la liqueur alcaline. Les acides déplacés sont extraits à l'éther. Le résidu d'évaporation du solvant est bouilli pendant 1/2 heure avec un excès d'une solution de 2 parties d'acétate de cuivre dans 15 à 20 parties d'eau. Il se sépare un sel de cuivre insoluble dont nous examinerons plus loin la nature chimique.

La liqueur séparée de ce précipité, contenant un excès d'acétate de cuivre, est extraite à plusieurs reprises par l'éther. Les extraits éthérés réunis sont agités avec de l'acide sulfurique dilué qui en élimine les traces de sels organiques de cuivre dissous par l'éther. Après cette purification, on distille l'éther et obtient un résidu huileux, incolore, contenant de l'acide acétique. On traite cet extrait par une solution de chlorhydrate de semicarbazide avec excès d'acétate de sodium. Il se sépare, au bout de quelque temps, des cristaux d'un acide semicarbazone, répondant à la formule $C^{10}H^{19}Az^3O^3$, peu soluble dans les véhicules organiques usuels, dont le point de fusion, après cristallisation dans beaucoup d'acide acétique glacial, est situé nettement à 164°C.

$C^{10}H^{19}Az^3O^3$ calcul : C — 52,40, H — 8,30, Az 18,34
trouvé : C — 52,31 » 8,61 » 18,58

Ce composé est la semicarbazone d'un acide kétonique de la formule $C^9H^{16}O^3$, l'acide diméthyl-4-heptanone-6-oïque, que je dénomme acide géronique. On isole cet acide de sa semicarbazone en traitant la solution alcoolique de cette dernière par l'acide sulfurique. Il est en huile épaisse, incolore, se transformant de nouveau, avec la semicarbazide, en la semicarbazone à point de fusion net 164°.

La nature chimique de l'acide géronique, qui se forme en assez grande quantité par oxydation ménagée de l'ionone, a été établie par les expériences suivantes :

Acide β-diméthyladipique asymétrique.

(Acide diméthyl — 3 — hexanedioïque)

HO^2C.CH^2.C.CH^2.CH^2.CO^2H (C portant H^3C et CH^3)

La solution alcaline de l'acide géronique traitée par une solution alcaline de brome sépare bientôt du bromoforme ou du tétrabromure de carbone, tandis que l'acide géronique se transforme

1) *Berichte*, 26, p. 2726.

en acide diméthyladipique. On isole celui-ci en détruisant l'excès de brome de la liqueur alcaline par du bisulfite de sodium, acidulant et extrayant à l'éther.

Il se dissout aisément dans les véhicules ordinaires, et, par cristallisation dans le benzène et la ligroïne, on l'obtient en cristaux confus, faciles à purifier par cristallisation dans un peu d'eau chaude.

Les propriétés chimiques rappellent celles de l'acide *as*-α-diméthylglutarique [1] qu'on en dérive par une nouvelle oxydation :

$$HO^2C.C(CH^3)_2.CH^2.CH^2.CO^2H$$

Comme ce dernier, il donne un sel de cuivre peu soluble lorsqu'on le chauffe avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre ; mais il s'en distingue parce qu'il ne fournit pas d'anhydride lorsqu'on le chauffe avec du chlorure d'acétyle, anhydride fournissant un anilide ou un anile avec l'aniline. Ces propriétés le caractérisent comme acide adipique substitué :

$C^8H^{14}O^4$ calcul : C 55,17 — H 8,04
trouvé : » 55,14 — » 8,32

La présence du groupe $(CH^3)^2.C$ est documentée, dans cet acide adipique substitué, par sa transformation, dans l'oxydation ultérieure, en acide *as*-α-diméthylglutarique connu et bien caractérisé. Quant à la position de ce groupe $(CH^3)^2C$ dans la molécule de l'acide diméthyladipique, et, par suite, la constitution de l'acide géronique $C^9H^{16}O^3$ et celle de l'oxy-ionolactone, elles résultent des simples considérations suivantes :

La formation de l'ionone, en partant de la kétone aliphatique non saturée pseudo-ionone, dont la constitution est bien connue, d'une part, et d'autre part les produits de décomposition progressive de l'ionone que nous venons de décrire, ne laissent subsister aucun doute sur la disposition du squelette d'atomes de carbone dans l'anneau de l'ionone. Celle-ci est représentée par le schéma :

C^3H CH^2 — C ; anneau : C, C.C, C.CH³, C, C, C

Reste à établir la situation de la double liaison dans cet anneau. Une première indication à cet égard nous est donnée par la formation d'une oxylactone.

La dérivation d'un acide dioxy-oïque de cette oxy-ionolactone est facile à interpréter. Elle ne peut résulter que de l'oxydation en un seul groupe carboxyle de la longue chaîne latérale CH : CH.CO.CH³ et de la fixation de deux hydroxyles à chacun des carbones de la paire d'atomes de l'anneau ionone reliés par une double liaison. Du fait que le premier acide dihydroxylé, produit d'oxydation de l'ionone, apparaît d'abord sous la forme d'une oxylactone, on peut conclure que l'un au moins des deux groupes hydroxyle fixés à l'anneau de l'ionone y occupe la position γ ou δ par rapport au groupe carboxyle. D'après cela, l'acide dioxy-oïque correspondant à l'oxy-ionolactone ne peut être représenté que par l'une des deux formules :

Formule I : $(H^3C)(CH^3)C$; H^2C ; CH.CO²H (α) ; HO.HC (δ) ; CH.CH³ (β) ; CH.OH (γ)

ou

Formule II : $(H^3C)(CH^3)C$; H^2C ; CHCO²H ; H^2C ; C(CH³)(OH) ; CH.OH

L'acide dioxy-oïque correspondant à l'oxy-ionolactone fournit, par analyse oxydante ultérieure, l'acide géronique, acide méthyl-kétonique de la formule $C^9H^{16}O^3$. Or, il est clair, sans qu'il soit nécessaire d'en donner de plus ample preuve, que, seul, un di-oxacide de la formule II peut engendrer par oxydation un acide méthylkétonique en $C^9H^{16}O^3$.

Ces considérations nous expliquent le mécanisme de cette transformation. L'acide dioxycarbonique de la formule II doit donner d'abord un acide méthylkétonedicarbonique de la formule :

$$HO^2C.CH^2.CH^2.C(CH^3)_2 — CH(CO^2H).CO.CH^3$$

(1) F. Tiemann. — *Berichte*, 30, p. 254.

lequel, en qualité d'acide β-kétonique, perd de l'acide carbonique lorsqu'on acidule sa solution alcaline, et donne l'acide géronique :

$$CH^3.CO.CH^2.\underset{H^3C\ \ CH^3}{C}.CH^2.CH^2.CO^2H$$

Un acide dioxycarbonique répondant à la formule I donnerait dans les mêmes circonstances un acide oxygéronique :

$$CH^3.CO.CH^2.\underset{H^3C\ \ CH^3}{C}.CH^2.CH.(OH)\ CO^2H$$

ou un acide méthylkétonique à un atome de carbone de moins :

$$CH^3.CO.CH^2.\underset{H^3C\ \ CH^3}{C}.CH^2.CO^2H$$

que nous n'avons pas trouvé parmi les produits d'oxydation ménagée de l'ionone.

L'acide diméthyladipique, qu'une oxydation ultérieure transforme en acide *as*-α-diméthylglutarique :

$$HO^2C.\underset{H^3C\ \ CH^3}{C}.CH^2.CH^2.CO^2H$$

dérivé de l'acide géronique par transformation du groupe $CH^3.CO$ en groupe carboxyle et ne peut pas par suite avoir d'autre constitution que celle que nous lui attribuons.

Cette manière de voir est pleinement justifiée par les produits de la décomposition plus avancée de l'ionone.

Acide *as*-α-diméthylglutarique

(Acide diméthyl — 2 — pentanedioïque)

$$HO^2C.\underset{H^3C\ \ CH^3}{C}.CH^2.CH^2CO^2H$$

Rappelons que l'oxy-ionolactone s'obtient en agitant avec l'éther les produits acides d'oxydation ménagée de l'ionone en solution froide de bicarbonate de sodium.

Les autres produits acides sont déplacés de cette même solution, extraite par l'éther, au moyen d'un acide fort. Le mélange acide obtenu est bouilli avec une solution d'acétate de cuivre ; après séparation d'un sel cuivrique insoluble, on extrait directement le filtrat par l'éther.

Le précipité cuivrique dont nous venons de parler est formé, pour la majeure partie par de l'*as*-α-diméthylglutarate de cuivre contenant de petites quantités d'*as*-β-diméthyladipate de cuivre, ainsi qu'on a pu s'en assurer en comparant ce précipité avec un mélange artificiel des deux sels.

Des acides isolés des sels de cuivre insolubles, on n'a pas réussi à isoler directement l'acide *as*-β-diméthyladipique dont les solubilités dans divers solvants sont très voisines de celles de l'acide *as*-α-diméthylglutarique ; mais il est facile d'obtenir ce dernier à l'état pur par des recristallisations répétées du mélange. Il offre alors toutes les propriétés de l'acide *as*-α-diméthylglutarique préparé au moyen de l'acide β-campholénique (1). A l'exception de la ligroïne, les solvants habituels le dissolvent bien ; recristallisé dans le benzène additionné d'un peu de ligroïne, il est en aiguilles blanches, fondant à 85°.

$C^7H^{12}O^4$ calcul : C — 52,50, H — 7,50
trouvé : » 52,48 » 7,86

Sel d'argent peu soluble dans l'eau :

$C^7H^{10}O^4Ag^2$ calcul : Ag — 57,75
trouvé » 57,45

Au moyen du chlorure d'acétyle, on l'a transformé en son anhydride qui, chauffé avec de l'aniline, a donné l'acide *as*-α-diméthylglutarique-anilide $C^{13}H^{17}AzO^3$, connu, fondant exactement à 143°.

Acide *as* diméthylsuccinique

(Acide diméthyl — 2 — butane di-oïque)

$$HO^2C.\underset{H^3C\ \ CH^3}{C}.CH^2.CO^2H$$

La solution d'acétate de cuivre filtrée d'avec les sels de cuivre insolubles des acides *as* α-dimé-

(1) Tiemann. — *Berichte* 30, p. 254.

thylglutarique et *as* β-diméthyladipique nous a donné, par battage direct avec l'éther, l'acide géronique.

La liqueur à excès d'acétate de cuivre débarrassée de ce dernier acide, acidulée fortement par l'acide sulfurique, abandonne à l'éther un cinquième produit d'oxydation de l'ionone. Ce produit est mélangé avec un excès d'acide acétique dont on le débarrasse par distillation dans un courant de vapeur d'eau ou par plusieurs évaporations avec de l'eau renouvelée. A la fin, la liqueur se concrète en cristaux qu'on recueille au vide. Ceux-ci sont formés par de l'acide *as*-diméthylsuccinique.

Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans le chloroforme et le benzène, assez soluble dans l'éther acétique. On l'a purifié par recristallisation dans ce dernier solvant. Il fond à 142° lorsqu'il est absolument pur ; mais il suffit de traces d'impuretés pour abaisser son point de fusion de quelques degrés.

$C^6H^{10}O^4$ calculé	C — 49,31 %	H — 6,83
trouvé »	49,38	» 7,08

L'acide *as* diméthylsuccinique a été transformé en son anhydride au moyen de chlorure d'acétyle et, pour nouvelle preuve d'identité, ce dernier a fourni avec l'aniline l'acide diméthylsuccinique-anilide fondant à 189°.

De l'examen des produits de décomposition directs de l'ionone, il appert que cette kétone possède bien la formule qui lui est assignée par son mode de formation, par hydrolyse partielle de la pseudo-ionone, phénomène que nous avons illustré par le schéma :

$$CH^3.\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\boxed{(OH)}.CH^2.CH^2.CH\boxed{H}.\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\boxed{OH}.CH\boxed{H}.CH : CH.CO.CH^3$$

Les molécules d'eau, dont les éléments sont réunis par des traits, laissent, en se séparant, l'ionone de la formule :

$$\begin{array}{c} H^3C \diagdown \; \diagup CH^3 \\ C \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH.CH : CH.CO.CH^3 \\ H^2C \diagdown \quad \diagup C.CH^3 \\ CH \end{array}$$

Pour permettre d'embrasser d'un coup d'œil le processus de décomposition analytique de l'ionone, je réunis dans le tableau ci-dessous les formules des cinq combinaisons isolées des produits de l'oxydation ménagée de l'ionone, en y adjoignant un produit intermédiaire hypothétique, acide méthyl-β-kétone-dicarbonique qui ne peut, pour les motifs connus, exister à l'état libre :

$$\begin{array}{c} CH^3 \diagdown \; \diagup CH^3 \\ C \\ H^2C \quad OC - CH \\ | \qquad | \qquad | \diagup CH^3 \\ H^2C \quad O \quad C \diagdown OH \\ CH \end{array}$$

oxy-ionolactone

$$\begin{array}{c} H^3C \diagdown \; \diagup CH^3 \\ C \\ H^2C \quad CH.CO^2H \\ | \qquad | \\ C^2H \quad CO.CH^3 \\ CO^2H \end{array}$$

Acide méthyl-β-kétonedicarbonique hypothétique

$$\begin{array}{c} H^3C \diagdown \; \diagup CH^3 \\ C \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C \quad CO.CH^3 \\ CO^2H \end{array}$$

Acide géronique

$$\begin{array}{c} H^3C \diagdown \; \diagup CH^3 \\ C \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ H^2C \quad CO^2H \\ CO^2H \end{array}$$

Acide *as*-β-diméthyladipique

$$\begin{array}{c} H^3C \diagdown \; \diagup CH^3 \\ C \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CO^2H \\ H^2C \\ CO^2H \end{array}$$

Acide *as*-α-diméthylglutarique

$$\begin{array}{c} H^3C \diagdown \; \diagup CH^3 \\ C \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CO^2H \\ CO^2H \end{array}$$

Acide *as* diméthylsuccinique

De la formule admise pour l'ionone, nous déduisons pour l'hydrocarbure ionène qu'on en dérive, la formule la plus probable :

```
H3C    CH3
   \  /
    C     CH
  /   \  /   \
H2C    CH    CH
 |      |     |
H2C     C    C.CH3
   \   / \   /
    CH     CH
```

tandis que la série des produits de décomposition progressive de cet hydrocarbure conduit à la formule :

```
H3C    CH3
   \  /
    C     CH
  /   \  /   \
H2C    CH    CH
 |      |     |
HC     CH    C.CH3
   \   / \   /
    CH     CH
```

La contradiction entre ces deux conséquences est purement apparente. Il faut se rappeler que la seconde formule supposée pour l'ionène a été déduite de celle de l'hydrocarbure hypothétique déhydro-ionène, dont dérivent tous les produits saisissables de décomposition progressive de l'ionène ; mais le déhydro ionène :

```
H3C    CH3
   \  /
    C     CH
  /   \  /   \
H2C     C    CH
 |      :     |
H2C     C    C.CH3
   \   / \   /
    CH     CH
```

peut dériver, comme je l'ai déjà dit, aussi bien d'un hydrocarbure constitué d'après l'un que d'après l'autre des schémas ci-dessus.

Nous ne pouvons d'ailleurs exclure *a priori* l'hypothèse d'une transformation en un hydrocarbure de la seconde forme, sous l'action de l'acide iodhydrique, lors de la réduction de l'ionone en ionène ; mais pour le présent, et en l'absence de preuves, nous n'avons aucun motif pour attribuer à l'ionène d'autre formule que celle déduite de sa formation à partir de l'ionone.

La synthèse de la méthylhepténone a été réalisée, comme nous l'avons rappelé dans ce travail, par deux voies différentes ; l'une indiquée par Barbier et Bouveault, l'autre due à A. Verley.

La transformation de la méthylhepténone en acide géranique a été également faite par Barbier et Bouveault.

Moi-même j'ai montré comment on obtient, en partant de l'acide géranique, le citral, le géraniol et le linalol.

Par condensation du citral et de l'acétone, on obtient la pseudo-ionone et, par elle, on aboutit à l'ionone.

Nous connaissons donc dès maintenant un ensemble de réactions pour préparer au besoin tous ces produits par synthèse totale. Ils ont tous été caractérisés par synthèse et par analyse, et ce groupe des dérivés du citral (géranial) peut être compté parmi les mieux connus de la chimie organique.

Ces constations faites, je vais indiquer brièvement une autre voie pour la préparation de dérivés de l'ionone.

Le citral et l'acétone se condensent pour donner la pseudo-ionone. L'éther acétylacétique est le dérivé carboxéthylé de l'acétone et se prête aisément, comme l'on sait, à la condensation avec des aldéhydes. Comme le citral et l'acétone donnent la pseudo-ionone, on peut s'attendre à obtenir, avec le citral et l'éther acétylacétique, un éther éthylique d'un acide pseudo-iononecarbonique qui pourrait se transformer en l'éther iononecarbonique correspondant, donner par saponification l'acide iononecarbonique et enfin l'ionone. Si cette voie conduit à l'ionone, ce ne sera pas à coup sûr un procédé nouveau, spécial, mais bien un procédé par analogie intéressant.

L'éther pseudo-iononecarbonique éthylique s'obtient de diverses manières, par exemple suivant les indications d'un brevet de Knœvenagel, D.R.P. 94.132. Nous l'avions préparé par un autre moyen, Paul Krüger et moi, et étudié depuis longtemps. Cet éther se métamorphose avec la plus grande facilité en combinaisons dont la constitution est très différente de celle de l'ionone. C'est pour cette raison que les tentatives faites par plusieurs chimistes, pour aboutir à l'ionone en condensant avec le citral l'éther acétylacétique au lieu de l'acétone, n'ont pas conduit au but.

Les combinaisons décrites dans la thèse d'un élève de E. Knœvenagel [1] n'appartiennent pas davantage à la série de l'ionone.

Dans certaines conditions, l'éther pseudo-iononecarbonique éthylique se transforme cependant en éther, puis en acide iononecarbonique et en ionone. Ce procédé a fait l'objet d'une demande de brevet.

Nous pensons revenir dans une communication ultérieure sur les dérivés formés, dans diverses conditions, par l'éther pseudo-iononemonocarbonique-éthylique (citralidène acétylacétique).

Sur le dédoublement de l'ionone en deux modifications, l'α et la β-ionone

L'étude de l'irone et de l'ionone a montré que l'odeur de violette est inhérente à des méthylkétones non saturées, de la formule $C^{13}H^{20}O$ dont la molécule comporte un anneau de constitu-

(1) Paul Sehler. — Sur l'éther citrylidènacétylacétique, Heidelberg 1897.

tion particulière. La disposition des atomes de carbone spécifiques de cet anneau est indiquée par le schéma :

```
H³C    CH³
   \  /
    C
  /   \
C       C.
|       |
C       C.CH³
  \   /
    C
```

Ainsi que nous l'avons rappelé dans la première partie de ce travail, l'irone et l'ionone sont représentées respectivement par les formules :

```
H³C    CH³                              H³C    CH³
   \  /                                    \  /
    C                                       C
  /   \                                   /   \
HC     CH.CH : CH.CO.CH³              H²C      CH.CH : CH.CO.CH³
 ||     |                               |       ||
HC     CH.CH³                         H²C      C.CH³
  \   /                                  \   /
   CH²                                     CH
      Irone                                    Ionone
```

La théorie ne prévoit que deux autres isomères de structure de l'irone et de l'ionone, isomères que l'expérience acquise par l'étude des deux premières kétones permet de supposer doués également d'une odeur de violette. Ces composés seraient :

```
H³C    CH³                                  H³C    CH³
   \  /                                        \  /
    C                                           C
  /   \                                       /   \
H²C     CH.CH : CH.CO.CH³        et       H²C      C.CH : CH.CO.CH³
 |       |                                  |       ||
HC      CH.CH³                            H²C      C.CH³
  \\   /                                     \   /
    CH                                        CH²
```

La première de ces formules est celle qui résultait pour l'ionone de la décomposition progressive de l'ionène et que l'étude des produits de décomposition directs de l'ionone nous a déterminés à abandonner pour la formule rappelée plus haut.

La seconde formule a été admise pour l'ionone par Barbier et Bouveault (1).

Il a été fait de nombreux essais pour réaliser des acétones à odeur de violette de l'un ou de l'autre des types encore inconnus. Ces efforts n'ont pas été sans résultat, au moins pour une ionone alcoylée que j'espère pouvoir décrire dans une prochaine communication. La première pensée qui vienne à l'esprit pour obtenir un isomère de l'ionone est de modifier la position de la double liaison en agissant sur l'ionone elle-même, au moyen d'agents ou dans des conditions d'inversion particulières. De fait, cette solution, qui n'apporte rien d'essentiellement nouveau à nos connaissances sur la nature chimique des kétones de la violette, a été visée par plusieurs chimistes. Elle nous a occupé aussi, mes collaborateurs et moi, pendant plusieurs années.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique, l'irone fournit un hydrocarbure, l'irène, absolument différent de l'ionène qu'on obtient, dans les mêmes circonstances, en partant de l'isomère ionone. Ce fait montre déjà que la double liaison de l'anneau spécifique des kétones de la violette ne change pas facilement de place.

Lorsqu'on fait agir pendant longtemps sur l'ionone ou la pseudo-ionone des acides ou réactifs acides dilués, on obtient une ionone bouillant en général à quelques degrés au-dessus du produit initial, ayant aussi un poids spécifique un peu plus fort. J'ai souvent examiné de tels produits au point de vue de la présence éventuelle d'isomères de l'ionone ; mais j'ai toujours reconnu que l'élévation de leur point d'ébullition et de leur densité résulte uniquement de la présence de produits de polymérisation et qu'on ne peut en isoler, par des distillations fractionnées méthodiques, d'autre kétone que l'ionone.

Nous avons déjà constaté en 1893, Paul Kruger et moi (2) que l'inversion de la pseudo-ionone en ionone peut aussi être réalisée par des acides concentrés, et F.W. Semmler et moi (3) nous avons reconnu que l'acide géranique, son nitrile et l'hydrocarbure géraniolène se métamorphosent facilement en combinaisons cycliques au moyen d'acide sulfurique à 60-70 %.

En invertissant la pseudo-ionone par l'acide sulfurique concentré, E. de Laire (4) a fait une observation singulière. Il obtint dans ces conditions une ionone dont le point d'ébullition diffère à peine de celui de l'ionone ordinaire, mais avec laquelle il ne put obtenir que peu de la p-bromphénylhydrazone si caractéristique de l'ionone, donnant de plus une semicarbazone différente de celle de l'ionone (5). La kétone régénérée de cette semicarbazone, traitée à nouveau par la semicarbazide, regénérait cette semi-carbazone différente de celle de l'ionone et à laquelle correspond par conséquent une kétone différente de l'ionone.

E. de Laire a poursuivi l'application industrielle de son observation dont j'ai entrepris de mon côté l'étude scientifique.

Les circonstances ici sont tout autres que celles que nous avons observées à propos des semi-

(1) *Bull. Soc. chim.* 15 (1896), p. 1007. — (2) *Berichte*, 26, p. 2693. — (3) *Berichte*, 26, p. 2725 et brevet allemand n° 75062. — (4) Brevet américain n° 600429 de 1898. — (5) *Berichte*, 28, p. 1754.

carbazones du citral ou de la pseudo-ionone dont une fraction donnée fournit du citral et de la pseudo-ionone transformables à nouveau, par la semicarbazide, en un mélange de semicarbazones.

L'ionone, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, fournit exactement le même produit que la pseudo-ionone.

D'après cela, nous pensions à cette explication simple de l'observation de de Laire : la pseudo-ionone se transforme par l'acide sulfurique concentré, d'abord en ionone, et celle-ci, par un déplacement de la double liaison, se métamorphose en un isomère. Dans cette idée, nous avons dénommé tout d'abord iso-ionone la kétone $C^{13}H^{20}O$ déplacée de la semicarbazone facilement cristallisable.

Cependant l'expérience n'a fourni aucun argument en faveur de cette manière de voir. La kétone iso-ionone paraît avoir la même constitution chimique que l'ionone dont elle se distingue seulement par quelques-uns de ses produits de condensation avec les ammoniaques substituées, par quelques degrés en plus du point d'ébullition et un poids spécifique un peu plus élevé. On a reconnu de plus que l'iso-ionone prend toujours naissance, en même temps que l'ionone, par l'inversion de la pseudo-ionone, aussi sous l'action des acides dilués; qu'en conséquence cette prétendue iso-ionone accompagne toujours l'ionone dans les produits commerciaux, qu'enfin elle ne s'en distingue, au point de vue du parfum, que par une nuance.

Les différences entre l'ionone et l'iso-ionone sont peut-être à chercher dans une disposition différente des atomes de la chaîne latérale dans l'espace par rapport à l'anneau de l'ionone, cette chaîne $CH : CH.CO.CH^3$ pouvant se rattacher à la forme fumaroïde ou maléïnoïde. Cette explication est analogue à celle qui attribue les différences entre l'acide cinnamique et l'acide iso-cinnamique (allocinnamique) à des différences d'orientation de la chaîne latérale $CH : CH.CO^2H$ par rapport au noyau benzène.

Quoi qu'il en soit, nous avons constaté que si l'ionone se transforme en iso-ionone, celle-ci peut aussi, plus malaisément à la vérité, être retransformée en ionone. Ces deux composés ne sont donc pas de véritables isomères, mais bien des modifications d'une seule et même kétone de même structure chimique. Pour ces raisons, je dénommerai à l'avenir l'iso-ionone : β-ionone et j'appellerai α-ionone, la fraction de l'ionone ordinaire débarrassée de β-ionone.

Ainsi donc, l'α et la β-ionone, en dehors de la formation de quelques produits de condensation avec les ammoniaques composées, se comportent chimiquement comme un même individu. La réaction à la bromphénylhydrazine, particulière à l'α-ionone, n'est pas troublée par la présence de la β-ionone. Dans la première partie de ce mémoire, j'ai donc pu décrire les propriétés de l'ionone sans tenir compte de sa modification β. Le dédoublement de l'ionone en modifications α et β donne un moyen de plus de caractériser l'ionone.

```
  H³C     CH³
     \   /
       C
     /   \
 H²C       CH.CH : CH.CO.CH³
  |         |
 H²C       C.CH³
     \   /
      CH
```

Il m'est agréable d'exprimer ici toute ma reconnaissance à mes collaborateurs, les Drs Paul Krüger et R. Schmidt qui, depuis de longues années, étudient avec moi la série des kétones de la violette, et qui m'ont assisté dans les recherches dont je vais résumer les résultats.

β IONONE (ISO-IONONE)

Dans 3 à 4 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire et bien refroidi, on fait arriver goutte à goutte, en remuant constamment, 1 partie de pseudo-ionone ou d'ionone. Vers la fin, on laisse la température du mélange s'élever jusque vers 30°. On verse dans l'eau, extrait à l'éther, lave l'extrait éthéré avec une lessive étendue d'alcali caustique ou carbonaté, distille le solvant et entraîne, par un fort courant de vapeur d'eau, le mélange d'ionones riche en modification β.

L'huile condensée est rectifiée dans le vide ; on recueille les produits passant sous 18 millimètres de mercure entre 135 et 145°.

Pour séparer l'α-ionone, on dissout cette fraction dans l'alcool et ajoute une solution aqueuse contenant un peu plus de l'équivalent de chlorhydrate de semicarbazide et un excès d'acétate de sodium. La semicarbazone de la β-ionone cristallise bientôt ; on la débarrasse de la semicarbazone de l'α-ionone par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Un équivalent d'acide sulfurique en solution alcoolique suffit pour dédoubler la semicarbazone de la β-ionone. Après quelques heures de contact à la température ordinaire, on ajoute de l'eau, extrait à l'éther et rectifie dans le vide la β-ionone abandonnée par évaporation du solvant.

La β-ionone pure bout :

A 140°	sous 18	millimètres de pression	
134°,5-135°,5	» 14,5	»	»
127°,5-128°	» 10	»	»
Poids spécifique à 17°C			= 0,946
Indice de réfraction $(n)_D$			= 1,521
Réfraction moléculaire calculée pour $C^{13}H^{20}O \overline{\overline{2}}$			59,24
» » trouvée			61,70

La réfraction moléculaire expérimentale est un peu plus élevée que ne le demande la théorie ; on se rappelle que le même fait a été observé avec l'ionone.

$C^{13}H^{20}O$ calculé C 81,25 H 10,42
trouvé » 81,08 » 10,65

L'odeur de la β-ionone, nous l'avons dit, ne diffère que par une nuance de celle de l'α-ionone. Le produit récemment déplacé de sa semicarbazone a une odeur vive particulière, analogue à celle de l'α ionone ou de l'irone ; après peu de temps, on commence à percevoir l'odeur de bois de cèdre, qui paraît un peu plus accentuée avec les préparations de β-ionone qu'avec celles de l'α-ionone. Enfin, à dilution convenable, cette odeur fait place à un agréable parfum de violettes.

La semicarbazone de la β-ionone $C^{13}H^{20}$:Az.AzH.CO.AzH^2 cristallise de sa solution alcoolique bouillante en grandes aiguilles aplaties, ou en feuillets, fondant à 148-149°, blancs et jaunissant assez vite à l'air, solubles dans le benzène, le chloroforme et l'éther, insolubles dans l'eau ou la ligroïne.

$C^{14}H^{23}Az^3O$ calculé : C 67,47 H 8,24 Az 16,86
trouvé » 67,75, 67,34 » 9,73, 9,46 » 17,18

La p-bromphénylhydrazone de la β-ionone $C^{13}H^{20}$:Az.AzH.C^6H^4Br se sépare de la solution concentrée de la β-ionone dans l'acide acétique cristallisable lorsqu'on y ajoute une solution également acétique de p-bromphénylhydrazine. Les cristaux, déposés après quelques heures, sont un peu plus solubles dans les solvants courants, acide acétique, alcool méthylique, etc., que le dérivé correspondant de l'α-ionone. Lorsqu'on opère sur des mélanges de β et d'α-ionone qui constituent l'ionone commerciale, on obtient, d'après cela, la p-bromphénylhydrazone de l'α-ionone à peu près pure.

La p-bromphénylhydrazone de la β-ionone fond, à l'état pur, à 115-116° ; elle cristallise de la ligroïne en grandes tables rectangulaires, tandis que le dérivé correspondant de l'α-ionone se sépare de ce même solvant en longues aiguilles terminées par des pointements. La p-bromphénylhydrazone β est moins stable à l'air que l'α.

$C^{19}H^{25}BrAz^2$ calculé C 63,16 H 6,92 Az 7,76
trouvé » 62,97 » 7,03 » 7,71

L'oxime de la β-ionone, $C^{13}H^{20}$:Az.OH, préparée par les moyens classiques, est une huile qu'on n'a pas réussi jusqu'ici à faire cristalliser ; mais on la transforme aisément en un dérivé cristallisé : l'acide β-iononoxime-acétique $C^{13}H^{20}$:Az.OCH^2.CO^2H. On obtient ce composé en chauffant durant plusieurs heures, au réfrigérant à reflux, une solution alcoolique de :

1 molécule de β-iononoxime liquide.
1 » d'acide chloracétique
2 » d'hydrate de potassium.

On étend d'eau, acidule, extrait à l'éther. L'acide obtenu est recristallisé plusieurs fois dans de la ligroïne bouillant à 65-75°.

Il est en grands feuillets, d'aspect caractéristique, fondant à 103°.

$C^{15}H^{23}AzO^3$ calculé : C 67,92 H 8,68
trouvé : » 68,22 » 8,91

L'hydrazone de la β-ionone : $C^{13}H^{20}$:Az.Az:$C^{13}H^{20}$, préparée suivant la méthode habituelle en solution alcoolique étendue avec du sulfate d'hydrazine et de l'acétate de sodium, cristallise de sa solution alcoolique chaude en gros prismes rhombiques courts, fondant à 104-105°.

$C^{26}H^{40}Az^2$ calculé : C 82,12 H 10,51
trouvé : » 81,84 » 10,77

Décomposition analytique directe de la β-ionone au moyen du permanganate.

Lorsqu'on opère l'oxydation ménagée de la β-ionone dans les conditions décrites pour l'ionone ordinaire, on obtient :

1° L'oxy-ionolactone fondant vers 130°, souillée par une lactone non saturée.

2° l'acide géronique CH^3.CO.CH^2.C.CH^2.CH^2.CO^2H (C portant H^3C CH^3) dont la semicarbazone fond à 164.

3° l'acide *as*-β-diméthyladipique HO^2C.CH^2.C.CH^2.CH^2.CO^2H (C portant H^3C CH^3) fondant à 87-88°.

4° l'acide *as*-α-diméthylglutarique HO^2C.C.CH^2.CH^2CO^2H (C portant H^3C CH^3) fondant à 85° et identifié de plus par sa transformation en acide diméthylglutarique-anilide à point de fusion 143° ;

3° L'acide *as* diméthylsuccinique fondant à 140°, dont on a également préparé l'acide-anilide caractéristique à point de fusion 187°.

Les produits de l'oxydation progressive de la β-ionone sont donc exactement les mêmes que ceux de l'ionone ordinaire. Ils semblent même se former plus nettement qu'avec l'ionone mélangée.

Ionène dérivé de la β-ionone.

```
H³C   CH³
   \ /
    C
  /   \ /  \
H²C   CH   CH
 |     |    |
H²C    C   C.CH³
  \   / \  //
   CH    CH
```

Chauffée avec de l'acide iodhydrique dans les conditions spécifiées pour la préparation de l'irène (1), la β-ionone fournit l'hydrocarbure bien connu, ionène $C^{13}H^{18}$. Les propriétés de l'ionène dérivé de la β-ionone comparées à celles de l'ionène, autrefois décrit, sont les suivantes :

	Ionène de la β-ionone	Ionène de l'ionone ordinaire	
Point d'ébullition sous 14 millimètres. . .	112°-116°	sous 10 millimètres . .	106°-107°
Poids spécifique à 18°	0,936	» . .	0,9338
Indice de réfraction $(n)_D$	1,5274	» . .	1,5244

On ne peut donc pas douter de l'identité des deux ionènes, d'origine différente. Comme surcroît de preuve, on a oxydé l'ionène provenant de la β-ionone par le permanganate étendu (2) et l'on a isolé des produits de cette oxydation ménagée : l'acide ionegénonetricarbonique $C^{13}H^{12}O^{7}$ puis l'acide ionirigènetricarbonique $C^{12}H^{12}O^{6}$, qui a été transformé en son anhydride caractéristique, fondant à 214°.

L'acide ionirigènetricarbonique a donné à l'analyse :

$C^{12}H^{12}O^{6}$ calcul : C 57,14 H 4,76
trouvé » 57,05 » 5,16

Cette série de recherches établit l'identité de structure de la β-ionone et de l'ionone ordinaire. La β-ionone n'est donc qu'une modification (3) et non un véritable isomère de l'ionone.

La modification β-ionone ne prend pas seulement naissance dans l'action d'un acide concentré sur l'ionone ou la pseudo-ionone ; mais elle se produit toujours, en proportion variable, suivant les conditions, quelque soit le moyen employé pour invertir la pseudo-ionone en ionone. Elle est donc un constituant normal de l'ionone commerciale. La preuve de ce fait a été fournie par les expériences suivantes.

α-ionone.

```
H³C   CH³
   \ /
    C
   / \
H²C   CH.CH : CH.COCH³
 |     |
H²C   C.CH³
      //
     CH
```

Krüger et moi avons décrit (4) une semicarbazone de l'ionone fondant à 109° environ. Celle-ci est un mélange des semicarbazones des deux variétés de l'ionone (Voir Berichte 31 p. 1736) et s'obtient régulièrement lorsqu'on opère dans les conditions fixées. Que l'on vienne à modifier ces conditions et le résultat n'est plus le même.

Si l'on prépare, comme nous l'avons dit, la semicarbazone huileuse de l'ionone ordinaire, qu'on la débarrasse, par un courant de vapeur d'eau, des produits volatils, qu'on la reprenne alors par un mélange de 1 partie d'éther absolu et 2 à 3 parties de ligroïne à point d'ébullition assez bas, cette liqueur, maintenue pendant longtemps à froid, abandonne des cristaux qui, lavés à la ligroïne puis recristallisés à plusieurs reprises dans l'alcool, fondent exactement à 148-149° C. Ces cristaux représentent la semicarbazone de la β-ionone absolument identifiée par sa transformation en β-ionone puis en β-ionone-p-bromphénylhydrazone fondant à 115-116°.

L'ionone ordinaire contient donc, incontestablement, la modification que nous avons désignée sous le nom de β-ionone.

La semicarbazone de la β-ionone se distingue de celle de l'ionone ordinaire que je désignerai, à l'avenir, sous le nom d'α-ionone par sa moindre solubilité dans l'alcool.

Les cristaux formés par refroidissement de la solution de l'ionone semicarbazone huileuse dans la ligroïne et l'éther, ceux aussi obtenus dans la ligroïne pure sont toujours des mélanges d'α et de β-iononesemicarbazone ; on n'arrive à la β-iononesemicarbazone pure qu'en recristallisant plusieurs fois dans l'alcool. De même, bien entendu, les liqueurs-mères de toutes ces cristallisations abandonnent, par évaporation du solvant, un mélange de semicarbazones des modifications α et β.

(1) *Berichte*, 26, p. 2682. — (2) *Berichte*, 26, p. 2697. — (3) *Eine Spielart.* — (4) *Berichte*, 28, p. 1754.

On les reprend par l'alcool tant qu'on peut encore en extraire par refroidissement soutenu des cristaux de β-iononesemicarbazone.

Dans toutes les préparations d'ionone que j'ai examinées suivant ce procédé, j'ai trouvé de la β-ionone, en plus ou moins grande proportion. Les produits obtenus en invertissant la pseudo-ionone par l'action peu prolongée d'acides faibles ou de réactifs acides en contiennent moins que ceux issus d'une action plus énergique ou plus prolongée.

Réciproquement, je n'ai jamais trouvé d'ionone, même engendrée sous l'action des acides les plus énergiques, qui fût exempte d'α-ionone.

On s'est posé le problème d'obtenir la seconde modification, l'α-ionone, à l'état pur.

J'ai dit déjà que l'oxime de la β-ionone n'a pu, jusqu'ici, être obtenue en cristaux et qu'elle se sépare de toutes ses solutions sous forme d'huile.

α-iononoxime.

Au contraire, si l'on abandonne pendant longtemps à basse température l'iononoxime préparée avec l'ionone ordinaire, elle finit par se concréter plus ou moins. Les cristaux essorés au vide ont été recristallisés plusieurs fois dans la ligroïne légère, au grand froid (— 10 à — 20°). On les amène finalement à fondre entre 89-90°. Cette oxime cristallisée dérive uniquement de l'α-ionone.

On a vu que par des cristallisations méthodiques de la semi-carbazone de l'ionone ordinaire, on arrive à séparer la modification β en cristaux fondant à 148°. Les liqueurs-mères cristallisées à refus sont déjà très riches en α-iononesemicarbazone. L'ionone obtenue par déplacement de la semicarbazone extraite des liqueurs-mères alcooliques se prête particulièrement bien à la préparation de l'α-iononoxime cristallisable. La préparation s'effectue suivant la marche connue ; la purification par la ligroïne bouillant à 35-55° amène facilement aux cristaux purs fondant à 89-90°.

$C^{13}H^{21}AzO$ calculé : C 75,36 H 10,15
trouvé » 75,38, 74,74, 74,80 » 10,61 10,14, 10,35

L'α-ionone déplacée de l'iononoxime cristallisée par l'acide sulfurique dilué a donné à l'analyse élémentaire :

$C^{13}H^{20}O$ calcul : C 81,25 H 10,42
trouvé » 80,89, 81.10 » 10,40, 10,41

Les constantes ont été trouvées :

Point d'ébullition sous 11 millimètres de mercure	123°-124°
» » 17 » »	134°-136°
Poids spécifique à 20°	0,932
Indice de réfraction $(n)_D$	1,4980
Réfraction moléculaire calculée pour $C^{13}H^{20}O/\overline{2}$	59,24
» » trouvée	60,38

L'odeur de l'α-ionone est difficile à distinguer d'avec celle de l'ionone ordinaire. Comparée avec celle de la β-ionone, elle a donné lieu aux observations suivantes : A l'état concentré, l'odeur de l'α ionone, comme celle de la β-ionone et de l'irone, est vive et âpre. L'huile récemment déplacée de l'oxime cristallisée développe, après un peu plus longtemps que la β ionone déplacée de la semicarbazone cristallisée, l'odeur de bois de cèdre connue. A suffisante dilution, l'odeur de l'α-ionone, plus pleine et plus douce, rappelle mieux le parfum de la violette fraîche que celle de la β-ionone.

L'α-ionone semicarbazone se présente d'abord en cristaux fondant vers 108°, plus solubes dans l'alcool que la β-ionone semicarbazone. Par des recristallisations dans l'alcool dilué, cette α-ionone semicarbazone de point de fusion 108° de scinde en plusieurs modifications, dont la plus caractéristique et la moins soluble fond à 137-138°.

$C^{14}H^{23}Az^{3}O$ calculé : C 67,47 H 9,24
trouvé : » 67,32 » 9,86

α-ionone-p-bromphénylhydrazone, $C^{13}H^{20}$: Az.AzH.$C^{6}H^{4}$Br

Nous en avons décrit les propriétés il y a quelques années (1). Elle est moins soluble dans l'acide acétique cristallisable que l'hydrazone β correspondante et c'est elle qui se dépose la première lorsqu'on applique l'épreuve par la p-bromphénylhydrazine à l'ionone ordinaire.

Si l'on traite la solution acétique de l'ionone ordinaire par la p-bromphénylhydrazine (un peu plus que l'équivalent) et qu'on ajoute un peu d'eau après un certain temps, l'α-ionone-p-bromphénylhydrazone se sépare à l'état solide ; avant la β-ionone-p-bromphénylhydrozone qui ne se concrète que plus tard ; on la débarrasse d'un peu de β-ionone-p-bromphénylhydrazone

(1) *Berichte*, 28, p. 1755.

entraînée en même temps, sous forme d'huile, en l'étendant sur des plaques de porcelaine poreuse. Le poids de p-bromphénylhydrazone obtenu donne une idée approchée de la proportion relative des modifications α et β dans l'ionone employée.

L'α-ionone p-bromphénylhydrazone peut être recristallisée dans l'acide acétique, dans l'alcool ordinaire ou l'alcool méthylique. Nous avons indiqué, dans la première partie de ce mémoire, les caractères signalétiques de ces cristaux. Leur point de fusion net est à 142–143° ; mais déjà vers 135 ils subissent un ramollissement marqué.

Si l'on traite l'α-iononoxime par l'acide choracétique et l'hydrate de potassium dans les conditions spécifiées plus haut pour l'iononoxime incristallisable β, on obtient l'acide α-iononoximacétique $C^{13}H^{20}$:Az.O.CH^2.CO^2H, qui, par plusieurs cristallisations dans la ligroïne bouillant à 65-75°, arrive au point de fusion définitif 98-99° C.

$C^{15}H^{23}AzO^3$ calculé : C 67,92 H 8,68
trouvé : » 68,90 » 9,14

L'α-iononehydrazone $C^{13}H^{20}$:Az Az,$C^{13}H^{20}$ fond à 99°. Son analyse élémentaire a donné :

$C^{26}H^{40}Az^2$ calculé C 82,12 H — 10,51
trouvé » 82,38 » 10,78

Décomposition oxydante de l'α-ionone.

Nous savons que l'ionone ordinaire est surtout constituée par l'α-ionone. Nous avons décrit les produits obtenus par l'oxydation progressive de cette ionone. Nous avons constaté, de plus, que la β-ionone, dans les mêmes conditions d'analyse oxydante, donne les mêmes produits, d'une façon plus nette, que l'ionone ordinaire.

Dans les essais comparatifs institués avec l'α-ionone pure, mais auxquels nous n'avons pu consacrer jusqu'ici que de faibles quantités de substance, nous avons pu reconnaître la présence des acides *as*-α-diméthylglutarique et *as* diméthylsuccinique. Nous avons rencontré des difficultés à caractériser les premiers produits d'oxydation de l'α-ionone ; dans tous les cas, nous croyons pouvoir affirmer qu'il ne s'est point formé d'autres produits que ceux obtenus dans les mêmes circonstances avec l'ionone ordinaire ou la β-ionone.

Rappelons ici que dans l'oxydation ménagée du terpinéol ;

```
H³C     CH³
   \   /
   C.OH
   /  \
H²C    CH²
 |      |
H²C    CH
   \  //
    C
    |
   CH³
```

qui existe, comme l'on sait, sous deux modifications, l'une solide et cristallisée, l'autre huileuse, on a observé des faits analogues.

Le terpinéol liquide incristallisable a une odeur plus fraîche, plus fleurie que le terpinéol solide, différence analogue à celle signalée entre l'α et la β-ionone.

Les transformations chimiques du terpinéol solide, par exemple en trioxyhexahydrocymène, s'effectuent plus nettement que celles du terpinéol liquide — à l'instar de ce que nous venons de voir pour les deux modifications de l'ionone.

Ionène dérivé de l'α-ionone.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique dans les mêmes conditions, maintes fois rappelées ici, l'α-ionone pure fournit exactement le même ionène que la β-ionone ou que l'ionone ordinaire. Ceci ressort du tableau comparatif suivant :

Ionène provenant de .	l'α-ionone	la β-ionone	l'ionone ordinaire
Point d'ébullition . .	sous 11 millimètres 108°-110°	sous 14 millimètres 112°-115°	sous 10 millimètres 106°-107°
Poids spécifique à 20°.	0,937	0,936	0,9338
Indice de réfraction$(n)_D$	1,527	1,5274	1,5244

Pour l'ionène de l'α-ionone on a constaté, comme pour l'ionène précédemment obtenu, la formation par oxydation au permanganate étendu des acides ionegénonetricarbonique $C^{13}H^{12}O^7$ fondant à 140–145° et ionirigènetricarbonique $C^{12}H^{12}O^6$.

L'α-ionone pure se métamorphose en β-ionone sous l'action de l'acide sulfurique concentré, dans les conditions indiquées pour la préparation de la β-ionone au moyen de la pseudo-ionone ou de l'ionone ordinaire. L'identification de la β-ionone formée a été faite au moyen de la β-iononesemicarbazone fondant à 148°.

Inversement, mais bien plus péniblement et avec formation concomitante de beaucoup de résines, on arrive à transmuter la β-ionone, par plusieurs heures d'ébullition avec la potasse alcoolique, en α-ionone. On a caractérisé celle-ci dans le produit entraîné par la vapeur d'eau au moyen de la p-bromphénylhydrazine.

Pour bien mettre au jour les différences entre l'α-ionone, la β-ionone et l'ionone ordinaire formée par un mélange des deux précédentes où domine l'α-ionone, je réunis à nouveau dans

le tableau suivant leurs propriétés physiques et les points de fusion de quelques-uns de leurs dérivés :

	α-ionone	β-ionone	Ionone ordinaire
Point d'ébullition sous 18 millimètres de pression .	—	140°	—
» » » 17 » » .	134°-136°	—	—
» » » 14,5 » » .	—	134°-135°,5	—
» » » 12 » » .	—	—	126°-128°
» » » 11 » » .	123°-124°	—	—
» » » 10 (1) » » .	—	127°-128°,5	—
Poids spécifique à 20°	0,932	0,946	0,9351
Indice de réfraction $(n)_D$	1,498	1,521	1,507
Oxime, point de fusion.	88°-89°	incristallisable	88°-89°
Acide oximacétique, point de fusion	98°-99°	103°	103°
Semicarbazone, point de fusion.	137°-138° (2)	148°	109°-110°
p-bromphénylhydrazone, point de fusion	142°-143°	115°-116°	142°-143°
Hydrazone, point de fusion	99°	104°-105°	—

De la transformation réciproque de l'α en β et de la β en α-ionone, ainsi que de l'ensemble de nos observations, il ressort bien nettement que l'α et la β-ionone ne sont que des modifications (spielarten) d'une seule et même ionone, ayant même structure chimique, et dont les différences doivent être attribuées, comme je l'ai déjà remarqué, à une différence d'orientation dans l'espace de la chaîne latérale de l'ionone $CH:CH.CO.CH^3$ par rapport à l'anneau.

Cependant, je ne puis énoncer cette conclusion sans quelques réserves.

Comme on le verra dans la communication suivante, nous avons montré, R. Schmidt et moi, que l'acide isogéranique est représenté par la formule :

```
H³C     CH³
   \   /
     C
  /     \
H²C       C.CO²H
 |        ||
H²C       C.CH³
  \     /
    CH²
```

On peut voir là une indication, et supposer qu'à l'une des deux modifications de l'ionone s'appliquerait la formule analogue :

```
H³C     CH³
   \   /
     C
  /     \
H²C       C.CH : CH.CO.CH³
 |        ||
H²C       C.CH³
  \     /
    CH³
```

La décomposition analytique de la β-ionone suit un cours si régulier qu'il est difficile d'ergoter sur la formule que nous lui avons attribuée.

Comme l'α-ionone, sous l'influence d'acides concentrés, se métamorphose en β-ionone, il ne paraît pas impossible que, dans la réduction par l'acide iodhydrique, l'α et la β-ionone fournissent le même ionène, dérivant en fait de la β-ionone :

```
H³C     CH³
   \   /
     C     CH
   /   \  /   \
H²C     CH     CH
 |      |      |
H²C     C      C.CH³
   \   // \   //
    CH      CH
```

alors même que l'α-ionone aurait réellement la formule de structure ci-dessus.

Mais nous n'avons, jusqu'ici, obtenu, dans l'oxydation ménagée de l'α et de la β-ionone, aucun produit qui permette d'attribuer une différence de structure à ces deux composés. Si l'α-ionone était ainsi constituée :

```
H³C     CH³
   \   /
     C
  /     \
H²C       C.CH : CH.CO.CH³
 |        ||
H²C       C.CH³
  \     /
    CH²
```

on devrait, en la décomposant avec précaution, isoler de ses produits d'oxydation (comme de ceux de l'acide isogéranique) de l'acide isogéronique et de l'acide *as*-α-diméthyladipique. Or, nous avons vainement cherché ces acides parmi les produits d'oxydation de l'α-ionone où leur présence ne serait pas particulièrement difficile à déceler.

Nous nous proposons d'oxyder une plus grande quantité d'α-ionone pour rechercher à nouveau les acides isogéronique et *as*-α-diméthyladipique et découvrir la cause des différences observées entre les deux modifications de l'ionone.

---

(1) A l'occasion de ce résumé, je crois devoir attirer l'attention sur l'observation suivante. Si l'on détermine un point d'ébullition sous pression réduite, il est nécessaire de ne pas pousser la distillation. Si l'ébullition est trop vive, il règne dans l'appareil une pression plus élevée que celle qu'indique le manomètre adapté à l'avant du récipient. Dans ces conditions, le point d'ébullition trouvé est toujours un peu trop fort.

(2) La semicarbazone de l'α-ionone existe sous plusieurs modifications. Les modifications plus solubles dans l'alcool fondent vers 108°.

CONSTITUTION DE L'ACIDE ISOGÉRANIQUE (ACIDE GÉRANIQUE CYCLIQUE) ET DU NITRILE ISOGÉRANIQUE (1)

Fr. W. Semmler et l'un de nous (2), avons montré que la transformation de la pseudo-ionone en un anneau fermé ionone sous l'action des acides, observée par Tiemann et Krüger, n'est pas un fait isolé dans la série du citral, et que d'autres corps de cette série se transforment en combinaisons cycliques dans les mêmes conditions.

Les formules de constitution que nous avons admises d'abord pour l'acide isogéranique, son nitrile et les isogéraniols (3) sont devenues inadmissibles depuis que la formule

$$(CH^3)^2C : CH.CH^2.CH^2.C(CH^3) : CH.CO^2H$$

a été démontrée pour l'acide géranique.

La formation d'hydrate de terpine, observée par nous (4) dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur le géraniol et le linalol, montre que la première action des acides étendus sur les combinaisons terpéniques aliphatiques consiste à résoudre les doubles liaisons en y fixant les éléments de l'eau ou d'un acide : les groupes hydroxyle, dans ces circonstances, se fixent, de préférence, aux atomes de carbone porteurs de groupes méthyle.

Le produit formé par hydrolyse de l'acide géranique aura donc régulièrement la formule :

$$(CH^3)^2.C(OH).CH^2.CH^2.CH^2.C(OH)(CH^3).CH^2.CO^2H$$

Nous avons montré, à plusieurs reprises, que les composés cycliques de la série du citral contiennent le groupe $(CH^3)^2C$ au nombre des éléments constitutifs de leur anneau.

Le produit d'hydrolyse de l'acide géranique doit, d'après cela, fermer sa chaîne dans le sens du schéma :

[Schéma : H^3C, CH^3 sur C ; H^2C — $CH.CO^2H$; H^2C — $C(OH)(CH^3)$; CH]

et cette molécule cyclique, contenant encore un hydroxyle, peut perdre de l'eau de deux façons pour donner :

soit I [H^3C, CH^3 sur C ; H^2C — $CH.CO^2H$; H^2C — $C.CH^3$; CH]

soit II [H^3C, CH^3 sur C ; H^2C — $C.CO^2H$; H^2C — $C.CH^3$; CH^2]

L'expérience pouvait décider entre l'une ou l'autre de ces formules.

Semmler et l'un de nous (3) avons montré que l'acide isogéranique, oxydé par le permanganate étendu, donne un acide dioxydihydro-isogéranique. Jusqu'ici, nous n'avons pas réussi à dériver de cet acide une oxylactone ou une lactone non saturée. Ceci serait un argument en faveur de la formule I ; mais de cet argument négatif, nous ne pouvons tirer aucune conclusion sur la situation des deux groupes hydroxyle, car on connaît toute une série d'oxacides ou de dioxacides cycliques, qui ne donnent pas de lactone, bien que contenant un hydroxyle en position γ ou δ par rapport au groupe carboxyle. Peut-être cela tient-il à ce que ces groupes sont en même temps situés en *cis* et *trans* l'un par rapport à l'autre ?

Il fallait d'autres expériences pour décider de la constitution de l'acide isogéranique.

Acide isogéronique (diméthyl — 2 — heptanone — 6 oïque)

$$CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^2.C(CH^3)^2.CO^2H$$

Lorsque, sans isoler l'acide dioxydihydro-isogéranique formé par oxydation de l'acide isogéranique avec une quantité suffisante de permanganate étendu glacé, on traite la liqueur qui le contient par l'acide chromique (2 molécules CrO^3 pour 1 molécule d'acide isogéranique) et l'acide sulfurique, et qu'on chauffe au bain-marie, la réduction de l'acide chromique est à peu près complète dans l'espace d'une heure. On détruit le surplus d'acide chromique par le bisulfite de

(1) Ferd. TIEMANN et R. SCHMIDT. — *Berichte*, 31 (1898), p. 881.
(2) *Berichte*, 26, p. 2726 ; voir aussi, *D. R. P.*, 75062.— (3) *Berichte*, 26, p. 2725.— (4) *Berichte*, 28, p. 2137.
(3) *Berichte*, 26, p. 2726.

sodium, extrait à l'éther et traite l'acide organique huileux isolé par une solution de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Il se sépare un acide semicarbazone de la formule $C^9H^{16}O^2$:Az.AzH.CO.AzH^2 qui n'est pas identique à l'acide semicarbazone de même composition élémentaire, obtenu dans l'oxydation de l'ionone.

Nous désignons ce nouvel acide sous le nom d'acide isogéronesemicarbazonique. Ce composé est presque insoluble dans l'éther acétique ; il cristallise de sa solution alcoolique en feuillets fondant à 198° :

$C^{10}H^{19}Az^3O^3$ calcul :	C 52,40	H 8,40	Az 18,34
trouvé	» 51,91, 51,92	» 8,46, 8,31	» 18,47

La semicarbazone de l'acide isogéronique se dédouble sous l'action des acides moins aisément que la semicarbazone de l'acide géronique. Il faut faire bouillir pendant une bonne demi-heure avec de l'acide sulfurique étendu, pour en déplacer l'acide iso-géronique. Celui-ci est une huile épaisse, incolore, bien soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Acide as-α-dimithyladipique (diméthyl — 2 — hexanedioïque)

$$HO^2C.CH^2.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle (CH^3)^2}{\overset{}{C}}.CO^2H$$

Si l'on traite la solution aqueuse de l'isogéronate de sodium par une solution alcaline de brome, il se sépare du bromoforme ou du tétrabromure de carbone. On filtre, détruit l'excès d'hypobromite par du bisulfite de sodium, acidule et extrait par l'éther. Ce solvant abandonne à l'évaporation un acide de la formule $C^8H^{14}O^4$, très soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène, l'éther et l'éther acétique, mais insoluble dans la ligroïne. On l'obtient, de sa solution benzénique, en aiguilles blanches fondant à 87°. Cet acide ressemble beaucoup à l'acide *as* β-diméthyladipique dérivé de l'ionone ; il cristallise un peu plus facilement, fond comme lui à 87° et, malgré l'identité du point de fusion, représente un individu chimique distinct. En effet, si l'on mélange des échantillons parfaitement purs des deux acides et qu'on fasse cristalliser, les produits déposés ne fondent plus à 87° mais présentent des points de fusion variables entre 68 et 73°, preuve irréfutable qu'on a affaire à un mélange de deux acides différents.

Analyse de l'acide *as*-α–diméthyladipique :

$C^8H^{14}O^4$ calculé :	C 55,17 —	H 8,05
trouvé	» 54,74	» 8,25

Le sel d'argent est assez soluble dans l'eau bouillante ; on y a déterminé :

Ag calculé pour $C^8H^{12}O^4Ag^2$	— 55,67
trouvé	— 55,46

La formule de l'acide *as*-β diméthyladipique résulte, comme on l'a vu, de sa formation à partir de l'ionone.

L'acide *as*-α–diméthyladipique, dérivé de l'acide isogéronique, ne donne pas, lorsqu'on le traite par le chlorure d'acétyle, d'anhydride dont on puisse dériver un acide-anilide ; cette circonstance le caractérise comme acide adipique substitué.

La disposition des atomes dans l'anneau de l'acide isogéranique résulte, en toute certitude, de la formation de cet acide aux dépens de l'acide géranique. Elle est exprimée par le schéma :

```
H³C    CH³
   \  /
    C
 C/   \C.C
 C|    |C.CH³
   \  /
    C
```

On ne peut concevoir, par la rupture de cet anneau à un endroit ou à un autre, que deux acides diméthyladipiques isomères : l'un diméthylé asymétrique en α, l'autre en β. Comme on n'obtient, en partant de l'ionone, que l'acide asymétrique diméthylé en β, il faut que l'acide asymétrique, dérivé de l'acide isogéranique, soit l'acide adipique asymétrique diméthylé en α. Par conséquent, la double liaison, dans l'anneau de l'acide isogéranique, doit se trouver entre l'atome de carbone porteur du groupe carboxyle et celui qui est lié avec un seul méthyle. L'acide isogéranique a donc la constitution :

```
H³C     CH³
   \   /
    C
H²C/   \C.CO²H
H²C|   ||C.CH³
    \  /
    CH²
```

Il est à dénommer, suivant les règles de la nouvelle nomenclature, acide méthyl-1-diméthyl-5-cyclohexène-6-méthyloïque 6. De cette formule, on déduit immédiatement celle de l'acide isogéronique que nous avons donnée. L'acide dioxy-dihydro-isogéranique, que Semmler et moi avons préparé, est donc ainsi constitué :

$H^3C \quad CH^3$
C
$H^2C \quad C(OH)CO^2H$
$H^2C \quad C \begin{smallmatrix} OH \\ CH^3 \end{smallmatrix}$
CH^2

et doit être dénommé acide méthyl-1-diméthyl-5-cyclohexanediol-1-6-méthyloïque 6. Cette constitution explique pourquoi l'acide dioxydihydro-isogéranique ne fournit pas de lactone, car il ne possède point d'hydroxyle alcoolique en position γ ou δ par rapport à son carboxyle.

Les autres produits de décomposition oxydante de l'acide isogéranique sont en parfaite harmonie avec cette manière de voir. Si l'on oxyde par le permanganate l'acide dioxydihydroisogéranique, qu'on sépare l'acide oxalique formé par la chaux et qu'on mette en liberté les acides des sels de chaux solubles, on obtient, en faisant bouillir la liqueur avec l'acétate de cuivre, un précipité d'acide *as*-α-diméthylglutarique. La liqueur filtrée, extraite à l'éther pour enlever les traces d'acide isogéronique non transformé, acidulée de nouveau fortement par l'acide sulfurique, abandonne à l'éther de l'acide *as*- -diméthylsuccinique.

Acide as-α-diméthylglutarique (*diméthyl-2-pentane dioïque*).

$$HO^2C.C.(CH^3)^2.CH^2.CH^2.CO^2H$$

L'acide déplacé du sel de cuivre insoluble, recristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne, fond à 85°. On l'a transformé, pour identification, en acide *as*-α-diméthylglutarique anilide, fondant à 143°, dont on a fait l'analyse élémentaire :

$C^{13}H^{17}AzO^3$ calculé : C 65,96 H 7,23
trouvé » 65,99 » 7,46

Acide as-diméthylsuccinique (*diméthyl-2-butanedioïque*).

L'acide *as* diméthylsuccinique, isolé comme on vient de le dire, fond après recristallisation à 141-142° et son analyse donne les chiffres :

$C^6H^{10}O^4$ calculé C 49,23 H 6,85
trouvé » 49,03 » 7,01

Le tableau suivant groupe les formules développées de l'acide isogéranique et de ses produits de décomposition :

$H^3C \quad CH^3$ / C / $H^2C \quad C.CO^2H$ / $H^2C \quad C.CH^3$ / CH^2
Acide isogéranique

$H^3C \quad CH^3$ / C / $H^2C \quad C \begin{smallmatrix} CO^2H \\ OH \end{smallmatrix}$ / $H^2C \quad C \begin{smallmatrix} OH \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ / CH^2
Acide dioxydihydro-isogéranique

$H^3C \quad CH^3$ / C / $H^2C \quad CO^2H$ / $H^2C \quad CO.CH^3$ / CH^2
Acide isogéronique

$H^3C \quad CH^3$ / C / $H^2C \quad CO^2H$ / $H^2C \quad CO^2H$ / CH^2
Acide *as*-α diméthyladipique

$H^3C \quad CH^3$ / C / $H^2C \quad CO^2H$ / H^2C / CO^2H
Acide *as*-α-diméthylglutarique

$H^3C \quad CH^3$ / C / $H^2C \quad CO^2H$ / CO^2H
Acide *as* diméthylsuccinique

Le fait que les anneaux, d'ailleurs semblablement constitués, de l'ionone et de l'acide isogéranique, n'ont pas la double liaison à la même position, montre qu'il n'est pas possible de fixer *a priori* la situation de la double liaison dans les autres composés de la série du citral.

Nitrile isogéranique.

Barbier et Bouveault ont examiné, de leur côté, le nitrile géranique *cyclique* (1) obtenu par Semmler et l'un de nous (2). Ils déclarent, dans le mémoire cité, n'avoir jamais obtenu de bons rendements. Voici comment nous procédons pour préparer ce nitrile :

Dans de l'acide sulfurique à 70 % maintenu à la température ordinaire, nous faisons arriver goutte à goutte le nitrile géranique aliphatique, en agitant continuellement. On continue à agiter encore après mélange des réactifs, et complète la réaction en chauffant doucement. Le produit est versé sur de la glace ou dans de l'eau glacée ; on en sépare les impuretés non volatiles en entraînant le nitrile isogéranique par la vapeur d'eau. On obtient, dans ces conditions, des rendements très satisfaisants.

Nous avions, Semmler et moi, trouvé le point d'ébullition du nitrile isogéranique à 87-88° sous 10 millimètres de pression. Barbier et Bouveault indiquent 97° sous la même pression. Nous avons, de notre côté, observé fréquemment un point d'ébullition supérieur à 87-88, voisin de 90° avec 10 millimètres de pression. Nous croyons pouvoir expliquer ces écarts. La formation des composés cycliques de la série du citral aux dépens des composés aliphatiques correspondants, est toujours accompagnée, comme nous l'avons relevé maintes fois, d'une hydrolyse partielle du composé aliphatique Barbier et Bouveault ont fait la même observation et même isolé le produit formé par addition d'une molécule d'eau avec 1 molécule de nitrile géranique, sous la forme d'une huile bouillant, sous 10 millimètres de mercure, à 152° C.

Or, nous connaisons le mécanisme de formation du nitrile cyclique isogéranique aux dépens du nitrile géranique aliphatique. Ce dernier est toujours accompagné de quantités variables du produit intermédiaire ; de là l'élévation du point d'ébullition.

Lorsqu'on recueille les produits lourds de la rectification du nitrile isogéranique, ceux qui passent sous 10 millimètres de pression entre 95 et 130°, on les voit, après quelque temps, se concréter en partie. Les cristaux exprimés, lavés avec un peu de ligroïne froide et recristallisés dans le même solvant sont en feuillets blanc de neige, fondant à 118°.

L'analyse assigne à ce composé la formule $C^{10}H^{17}AzO$:

$C^{10}H^{17}AzO$ calculé :	C 71,85	H 10,18	Az 8,38
trouvé	» 71,58	» 10,29	» 8,60

Il est formé par addition d'eau à la double liaison du nitrile isogéranique, car il se transforme quantitativement en ce dernier lorsqu'on le fait bouillir pendant un certain temps avec de la potasse alcoolique.

Il est remarquable que la double liaison du dérivé d'un terpène cyclique, comme le nitrile isogéranique, puisse fixer de l'eau sous l'action d'un acide fort. Le composé formé est entièrement saturé ; dissout dans l'acide acétique, il ne fixe pas de brome. Sa formule est donc vraisemblablement :

```
H³C     CH³
   \   /
     C
   /   \
H²C     CH.CAz
 |        |
H²C       C  /OH
   \     / \
     CH²     CH³
```

Barbier et Bouveault ont obtenu, en petites quantités, ce même produit.

Lorsqu'on fait agir sur le nitrile géranique aliphatique l'acide sulfurique à 65-70 % froid et qu'on entraîne le produit de la réaction par la vapeur d'eau, on obtient, en général, près de 10 % du poids du nitrile employé en composé fondant à 118°.

Le dosage du brome absorbé par un terpène non saturé n'est pas un moyen décisif de résoudre la question du nombre des doubles liaisons de la molécule.

Il n'y a pas le moindre doute que le nitrile géranique aliphatique contienne deux doubles liaisons : cependant, ce nitrile ne fixe facilement, par exemple en solution acétique, à la température ordinaire, que deux atomes de brome.

Pour bromer le nitrile géranique aliphatique jusqu'à l'apparition de la couleur du brome, on a employé, par exemple, 105,82 % de brome alors que la théorie, pour deux atomes, en exige 107,38 %.

Le nitrile isogéranique, lui, se comporte presque comme un corps saturé ; il n'absorbe le brome, dans les dissolutions, qu'avec une extrême lenteur.

De l'acide isogéranique, nous avons, Semmler et moi (1), préparé un acide dibromdihydroisogéranique fondant à 121° :

---

(1) *Bulletin Soc. Chim.*, 15 (1896) 1002. — (2) *Berichte*, 26, p. 2727.

H^3C CH^3
C
H^2C $CBr.CO^2H$
H^2C C Br CH^3
CH^2

L'absorption du brome, en solution chloroformique, a été excessivement lente.

Le nitrile isogéranique contient le groupe cyané fixé à un atome de carbone interposé dans l'anneau entre un atome de carbone porteur d'un groupe et un atome porteur de deux groupes méthyle. On sait, depuis longtemps, que de pareils nitriles opposent une extrême résistance à la saponification. C'est ainsi que déjà, en 1885, A. W. Hofmann (2) déclarait avoir vainement cherché à préparer par saponification l'acide correspondant au nitrile du pentaméthylbenzène. Ce n'est que plus tard, par l'action du chlorhydrate d'urée sur le pentaméthylbenzène, avec le concours du chlorure d'aluminium, que Jacobsen (3) a obtenu cet acide qu'il a transformé dans le nitrile de A. W. Hofmann. Des cas analogues ont été signalés et méthodiquement étudiés par Victor Meyer et ses élèves.

Semmler et moi, nous avons reconnu, dès l'origine (4), que le nitrile isogéranique est très résistant à la saponification. Nous l'avons finalement chauffé pendant plusieurs jours avec de la potasse caustique à 160° et nous l'avons transformé, pour 30 à 40 %, en une amide fondant à 201° C. Nous avons rencontré cette même amide parmi les produits de l'action de l'acide sulfurique à 50-60 % sur le nitrile géranique aliphatique. Cristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne, elle est en longues aiguilles blanches :

$C^{10}H^{17}AzO$ calcul : C 71,85 H 10,18 Az 8,38
trouvé » 72,06 » 10,24 » 8,57

Cette amide offre une extraordinaire résistance à la saponification ultérieure, circonstance qui ne doit pas nous surprendre, étant donnée la situation du groupe $CO.AzH^2$ dans la molécule. Nous retrouvons ici l'inertie spéciale aux complexes atomiques fixés à un atome de carbone encadré entre deux atomes de carbone porteurs d'un ou de deux groupes méthyliques. C'est ainsi, par exemple, que l'acide isogéranique résiste aux méthodes d'éthérification ordinaire et qu'il faut, pour préparer un éther isogéranique cyclique, invertir l'éther correspondant de l'acide géranique aliphatique.

Cependant, Barbier et Bouveault ont réussi à saponifier le nitrile isogéranique. Ils ont fait, à ce sujet, une observation d'un très haut intérêt, à notre sens. Ils ont isolé, en effet, des produits de l'action de la potasse alcoolique sous pression à 170° sur le nitrile isogéranique, deux amides isogéraniques. L'une d'elles, bien soluble dans l'éther et le benzène, bout à 208° sous 10 millimètres de pression et fond à 121° ; l'autre est moins soluble, se sublime facilement sous 10 millimètres de pression vers 165° et fond à 202°. Cette dernière est identique à celle que nous avons obtenue. L'existence de ces deux amides fait présumer que le nitrile isogéranique est un mélange des deux nitriles :

H^3C CH^3 / C / H^2C CH.CAz / H^2C $C.CH^3$ / CH

et

H^3C CH^3 / C / H^2C C.CAz / H^2C $C.CH^3$ / CH^2

Car, dans l'espèce, il ne peut être question de stéréo-isomérie des chaînes latérales, comme dans le cas des deux modifications de l'ionone.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude de ces deux amides, dans l'espoir d'élucider par elles les conditions d'isomérie de certains dérivés cycliques de la série du citral. Barbier et Bouveault (5) ont montré que le nitrile isogéranique donne à l'oxydation les acides *as*-α diméthylglutarique et *as*-diméthylsuccinique ; mais cette constatation ne jette aucun jour sur la question posée.

---

(1) *Berichte*, 26, p. 2726. — (2) *Berichte*, 18, p. 1825.
(3) *Ibid.*, 22, p. 1219. — (4) *Berichte*, 26, p. 2727.
(5) *Berichte*, 26, p. 2727.

CORPS GRAS

Saponification partielle des huiles et des graisses.

Par **M. Rob. Henriques.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 338).

Bien que le problème de la saponification des huiles et des graisses par les alcalis alcooliques ait fait l'objet d'un très grand nombre de recherches, on n'est pas encore bien fixé sur la véritable marche de cette réaction. Deux questions notamment demandent à être élucidées : 1° L'hydrolyse des triglycérides se fait-elle de telle sorte que la moindre particule de ceux-ci se dédouble dès le début en glycérine et acide gras, ou bien y a-t-il formation intermédiaire de mono et diglycérides ? 2° Les éthers de certaines séries d'acides sont-ils plus faciles ou difficiles à attaquer que les autres corps gras, en d'autres termes, est-il possible d'établir un groupement des acides d'après leur saponification plus ou moins facile ?

La saponification à chaud par les alcalis alcooliques est peu faite pour donner une réponse à ces questions. Car la plupart des substances difficilement solubles dans l'alcool n'entrent en solution qu'au cours de l'opération pour se dédoubler ensuite facilement et peu régulièrement en leurs composants. Par contre, la saponification *à froid* que j'ai proposée pour la première fois en 1896, se prête beaucoup mieux aux recherches qui nous occupent. D'après ce procédé, le dédoublement s'opère, dans un mélange liquide complètement homogène, lentement et à froid ; il peut par conséquent être étudié dans ses phases isolées et en dehors de l'influence des facteurs étrangers. J'ai donc cherché à saponifier partiellement par cette méthode différentes huiles et graisses, c'est-à-dire je les ai traitées par une quantité d'alcali suffisante pour dédoubler une partie seulement de la substance mise en opération et j'ai étudié dans chaque cas les produits de la saponification et le résidu non saponifié.

Dès les premières expériences, qui ont été faites avec de l'huile de lin et de l'huile de rave, j'ai acquis la certitude que l'alcali ne dédoublait pas simplement une portion du corps gras en glycérine et acides gras en laissant inattaquée l'autre portion. En traitant ces huiles, dissoutes dans l'éther de pétrole, par le tiers de la quantité de potasse alcoolique nécessaire pour la saponification complète et arrêtant l'opération au bout de douze heures environ, après la disparition de l'alcali libre, j'ai constaté par les méthodes d'analyse usuelles, que la somme des poids des acides mis en liberté et de la portion non saponifiée *dépassait* le poids de la substance employée, bien que la purification de ces fractions n'aille jamais sans quelque perte de substance. De plus, la portion non saponifiée présentait un liquide mobile miscible à l'alcool froid en toute proportion. Comme l'huile de lin et l'huile de rave sont à peine solubles dans l'alcool, il était évident que les portions non saponifiées des huiles employées avaient subi une profonde altération. Cette altération était encore confirmée par le fait que la lessive-mère résultant de l'extraction par l'éther des acides gras et de la portion non saponifiée renfermait la presque totalité de la glycérine de l'huile employée.

Pour étudier cette réaction inattendue sur un individu chimique bien caractérisé, j'ai pris comme matière première la *tribenzoïne* qui s'obtient très facilement par synthèse en partant du chlorure de benzoyle et de la glycérine.

10 grammes de tribenzoïne en solution alcoolique ont été traités à froid par 24,7 cc. de soude alcoolique normale (représentant le tiers de la quantité nécessaire pour la saponification complète), et le mélange limpide a été abandonné à lui-même pendant douze heures. Au bout de ce temps, le liquide, qui sentait fortement l'éther éthylbenzoïque, a été étendu d'eau avec addition d'une petite quantité de soude caustique, la portion non-saponifiée a été extraite au moyen de l'éther et la solution éthérée a été lavée à l'eau et soumise à la distillation pour éliminer l'éther. La lessive alcaline a été acidulée et également épuisée par l'éther. La solution éthérée a été évaporée et l'acide benzoïque dosé. On a obtenu ainsi :

Substance non saponifiée.	7,18 grammes	
Acide benzoïque	2,90 »	(Théorie : 2,995 grammes)
	10,08 grammes	

La portion non-saponifiée pouvait être distillée complètement dans la vapeur d'eau, tandis que la tribenzoïne n'est pas volatile dans la vapeur d'eau.

Elle bouillait à la température de 211 à 212°. Les propriétés et l'analyse de cette substance ont montré qu'elle n'était autre que l'éther éthylbenzoïque.

Trouvé : C.	72,00 %	Théorie : C.	72,29 %
» H	6,67 »	» H.	6,71 »

Indice de saponification :

Trouvé	374,6	Théorie	373,3

Il résulte de cette expérience que le tiers de la quantité théorique de soude alcoolique a suffi pour séparer une certaine partie de l'acide benzoïque et la totalité de la glycérine et pour provoquer la formation de l'éther éthylbenzoïque en quantité théorique.

En réduisant de plus en plus la quantité de soude alcoolique, j'ai constaté que 10 % de la quantité théorique suffisaient encore pour séparer la totalité de la glycérine et transformer les 9/10 de la tribenzoïne en éher éthylbenzoïque.

Les expériences instituées avec des corps appartenant à la série grasse ont démontré que la décomposition des triglycérides s'effectuait d'une manière analogue et que la saponification partielle donnait toujours lieu à la formation d'éthers éthyliques. Parmi les triglycérides des acides gras saturés, j'avais une tripalmitine qui contenait une petite quantité de tristéarine, mais qui était exempte de glycérine de la série oléique. Son indice de saponification était de 206,6 (palmitine, 208,4. stéarine, 188,8).

5 grammes de cette tripalmitine ont été dissous dans 25 grammes d'éther de pétrole et traités par 4,93 cc., de potasse alcoolique (dont 10 centimètres cubes = 11,34 cc., KHO normale = 1/3 de la quantité théorique nécessaire pour la saponification complète). Les éthers et les acides ont été isolés comme il a été dit plus haut. On a obtenu :

Substance non saponifiée	3,81 grammes
Acide.	1,26 »
	5,07 grammes

Dans la portion non-saponifiée, ainsi que dans la lessive alcaline, la glycérine a été dosée par la méthode de Benedikt et Szigmondy.

Glycérine :

Dans la lessive	9,74 %	
Dans la portion non saponifiée	0,90	(Théorie : 11,05 %)
	10,64	

La portion non-saponifiée s'est solidifiée par le froid en une masse cristalline blanche qui fondait de 21 à 23° (l'éther éthylique de l'acide palmitique fond à 24°,2) et avait pour indice de saponification 199,4. La présence d'éther éthylique dans la substance a été démontrée en saponifiant par la soude en solution glycérique, distillant et transformant l'alcool en iodoforme. Malheureusement, il n'existe pas de méthode satisfaisante pour la détermination quantitative des groupes éthyles. Mais au cours de ce travail, j'ai trouvé une méthode pour séparer les éthers éthyliques d'avec les glycérides, ce qui m'a permis d'étudier la réaction au point de vue quantitatif. Les éthers passent à la distillation avec la vapeur d'eau à la température de 250 à 270°, tandis que les glycérides ne perdent dans ces conditions qu'une petite quantité d'acides gras qui passent avec la vapeur d'eau, mais qui peuvent être facilement éliminés de la portion distillée.

Si l'on détermine l'indice de saponification de l'éther purifié par distillation et que, après avoir isolé l'acide gras qu'il renferme, on détermine l'indice d'acide de celui-ci, les deux valeurs ainsi obtenues donnent la mesure du poids moléculaire de l'éther et de l'acide. La différence entre les deux nombres est presque égale à 28 et correspond au poids moléculaire du groupe C^2H^5.

Trouvé :

Indice de saponification de l'éther (a) = 193,4

Poids moléculaire, $\frac{56 \times 1000}{a} = 289,6$

Indice d'acide de l'acide gras (b) = 213,8

Poids moléculaire, $\frac{56 \times 1000}{b} = 262,0$

Différence : 289,6 — 262,0 = 27,6.

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de la saponification partielle des éthers des acides gras saturés, ayant constaté qu'elle s'accomplissait exactement de la même manière que celle des autres éthers. Pour l'étude ultérieure de cette réaction, j'ai choisi les huiles végétales qu'il est très facile de se procurer et avec lesquelles j'ai préparé en grandes quantités les éthers correspondants.

L'huile de lin a été prise comme représentant les linoléines, l'huile d'amandes, l'huile de rave et l'huile d'olive comme représentant les oléines, et l'huile de ricin comme représentant les glycérides des oxacides.

Les premières expériences avec l'huile de lin ont été faites dans les mêmes conditions que les expériences avec la palmitine et les résultats obtenus ont été à peu près les mêmes.

Dans une expérience avec le tiers de la quantité théorique de soude alcoolique, 7,299 gr. d'huile de lin (indice de saponification, 192,4) ont été dissous dans 25 centimètres cubes d'éther de pétrole et traités par 17,7 cc. de soude alcoolique demi-normale. Le mélange limpide, agité pendant un certain temps, a été abandonné à lui-même pendant 12 heures. Le liquide encore faiblement alcalin — il exigeait deux gouttes d'acide chlorhydrique demi-normal pour sa neutralisation — a été étendu d'eau, additionné d'une petite quantité de soude pour empêcher la décomposition des savons, la couche éthérée a été enlevée et le liquide résultant a été épuisé complètement par l'éther de pétrole. La lessive-mère, préalablement acidulée, a été également épuisée par l'éther pour isoler les acides gras. De cette manière, on a obtenu :

		Théorie
Éthers non saponifiés.	5,108 grammes	5,0972 grammes
Acides	2,23 »	2,2757 »

Le dosage de la glycérine dans la lessive, ainsi que dans les éthers, a donné les résultats suivants :

Dans la lessive	9,80 % (de substance employée)
Dans les éthers	0,66

La portion neutre a donné :

Indice de saponification	188,1 (poids moléculaire 296,9)	
» d'acide des acides isolés	208,4	» 268,2
» d'iode	169,2	
» d'iode des acides isolés	179,1	

La portion neutre (mélange d'éthers) était complètement soluble dans l'alcool froid et renfermait une petite quantité de glycérine.

Un résultat analogue a été obtenu dans une expérience dans laquelle 28 % de la quantité théoriquement nécessaire de soude ont été employés.

Mais, dans les conditions de concentration indiquées plut haut, 15 % de la quantité théorique ne suffisaient plus pour fournir une portion neutre entièrement soluble dans l'alcool. Cependant, même avec cette quantité de soude, on peut arriver au résultat voulu en opérant en solution considérablement concentrée.

Dans l'expérience suivante, dans laquelle 15 % de la quantité théorique de soude ont été employés, le mélange d'éthers obtenu ne renfermait pas trace de glycérine.

50 grammes d'huile de lin dissous dans 50 centimètres cubes d'éther de pétrole ont été traités par 25,75 cc., de soude alcoolique normale. La saponification s'est opérée beaucoup plus rapidement que dans les cas précédents : au bout de six heures, le liquide ne donnait plus de coloration avec la phénolphtaléine.

Malgré cette rapidité, la saponification a été complète.

Le mélange d'éthers était beaucoup moins visqueux que l'huile de lin elle-même et, à l'état frais, se dissolvait aisément dans tous les dissolvants organiques usuels. Préalablement desséché, il distillait sans se décomposer au-dessus de 360° et n'était point volatil dans la vapeur d'eau à 100°. Mais à une température plus élevée, il passait facilement et sans décomposition à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Cette dernière propriété offrait un bon moyen pour séparer les éthers d'avec les glycérides non saponifiés. En effet, si l'on chauffe de l'huile de lin à une haute température dans un courant de vapeur, il se produit une élimination lente d'acide gras qui est entraîné par la vapeur, mais la présence de glycéride ne peut pas être décelée dans la portion distillée.

Cette méthode de purifier les éthers éthyliques permet aussi de se rendre compte jusqu'à quel point la transformation des glycérides a été complète. Si, après la distillation, on obtient un résidu peu considérable et entièrement soluble dans l'alcool froid, les glycérides ont dû être transformés complètement. Dans le cas contraire, on peut, en comparant le poids du résidu et celui des éthers éthyliques purifiés, suivre la marche de la réaction. Le cas échéant, on dose aussi dans le résidu la glycérine par les méthodes connues.

Pour distiller les éthers éthyliques je me suis servi d'un appareil que je recommande beaucoup pour ce genre d'opérations. Il se compose simplement d'un ballon de distillation dont le tube latéral est relié à un réfrigérant. Le ballon porte un bouchon percé de deux trous dont l'un livre passage à un thermomètre et l'autre à un tube descendant jusqu'au fond et amenant la vapeur d'eau. Pour sécher la vapeur d'eau, on intercale entre le générateur de vapeur et le tube qui amène la vapeur dans le ballon, un tube de cuivre un peu incliné vers le générateur et chauffé à une petite flamme. Dès que la température du tube de cuivre a atteint 100° au moins, aucune particule d'eau entraînée par la vapeur ne peut plus passer dans le ballon.

Dans le ballon, on introduit le mélange d'huile et de soude alcoolique, on chauffe convenablement (de 250 à 270° pour la distillation des éthers éthyliques) et ont fait passer un courant de vapeur sèche. Les éthers passent si facilement que, dans la portion distillée, on a à peu près parties égales d'eau et d'éthers. La distillation de 100 grammes d'éthers dure de vingt à trente minutes et s'effectue d'une manière tellement tranquille et régulière qu'on peut opérer à une température constante.

Comme il a été mentionné plus haut, rien qu'avec 15 % de la quantité théorique de soude alcoolique, on réussit à transformer complètement l'huile de lin en éthers éthyliques. Si on ajoute 50 centimètres cubes d'eau au liquide résultant de la saponification, la majeure partie de ceux-ci se retrouve dans la couche d'éther de pétrole qui surnage. Après avoir lavé une fois à l'alcool étendu et chassé l'éther de pétrole, on peut soumettre les éthers éthyliques à la distillation. Avec 10 % de la quantité théorique de soude, on n'arrive plus à transformer complètement les glycérides. Dans une expérience avec cette quantité de soude caustique, il a été obtenu, pour 31 grammes d'éthers éthyliques purifiés, 9 grammes de résidu de distillation insoluble dans l'alcool froid. Avec 5 % de soude caustique, on a obtenu 15 grammes d'éthers distillés et 35 grammes de résidu de distillation.

La purification des éthers est une opération très simple. On soutire l'eau, on ajoute un peu d'alcool, quelques gouttes de soude caustique et une trace de phénolphtaléine, on agite, on étend de nouveau d'eau, on sépare la couche huileuse, on filtre sur un papier à filtrer sec et on chauffe à la température de 120 à 140° dans un courant d'anhydride carbonique pour éliminer les dernières traces d'alcool et d'éther de pétrole.

L'éther éthylique de l'huile de lin saponifiée par le tiers de la quantité théorique de soude alcoolique, a donné, après redistillation, les constantes suivantes :

Indice de saponification	180,8 (poids moléculaire, 309,7)	
» d'acide des acides gras	198,8	» . . . 281,8
» d'iode	168,4	

Ici, encore une fois, la différence entre le poids moléculaire de l'éther et celui de son acide est très voisin de 28.

On a également déterminé les indices d'iode et en partie les indices de saponification d'une série d'éthers éthyliques obtenus en saponifiant par 33 1/3, 25, 15, 10 et 5 % de la quantité théorique de soude alcoolique (dans les deux derniers cas, on a dosé aussi les glycérides résiduels). Voici les résultats obtenus :

	Indices d'iode	Indices de saponification
33 1/3 %	168,4	180,8
25 »	169,0	»
15 »	170,0	181,8
10 »	169,1	181,6
5 »	168,9	»

Ces nombres montrent clairement que le même mélange d'acides se retrouve dans tous les éthers examinés et que — c'est au moins le cas de l'huile de lin — le progrès de la saponification n'a pas pour résultat de différencier les acides isolés. Le même fait a d'ailleurs été observé sur toutes les autres huiles examinées jusqu'à présent, de sorte que la question de savoir si par la saponification fractionnée on peut arriver à séparer les acides gras de l'huile doit être résolue par la négative.

Au reste, le tableau suivant montre que l'huile de lin employée renfermait déjà à peu près le même mélange d'acides gras que les éthers éthyliques ci-dessus :

	Indice de saponification	Poids moléculaire	Indice d'iode
Huile de lin	192,4	291,1	180,5
Acides de l'huile		278,4	
Éthers éthyliques	180,8 à 181,8 (théorie 182,8)	306,4	168,4 à 170,0 (Théorie 169,2)

J'ai encore déterminé les constantes de la portion non-distillée de l'huile saponifiée par 10 % de la quantité théorique de soude.

Indice d'acide	1,1	Indice d'iode	174,4
» de saponification	185,8	» d'acétyle	51,4

Ces nombres correspondent, non pas à l'huile de lin employée, mais à un mélange de diglycéride et de triglycéride. Car, tandis que le triglycéride (huile de lin) a pour constantes :

Indice de saponification, 192,4 ; indice d'iode 180,5 ; indice d'acétyle, 0,

les constantes du triglycéride sont celles-ci :

Indice de saponification, 183 ; indice d'iode, 171 ; indice d'acétyle, 91,5.

De même que, lors de la saponification des huiles par la soude éthylique, il se forme des éthers éthyliques, de même la saponification par la soude méthylique et amylique a fourni les éthers méthyliques et amyliques correspondants. Le mode de formation et les propriétés de ceux-ci ne donnent lieu à aucune observation spéciale, sinon que les éthers amyliques sont moins volatils que les autres et qu'ils doivent être distillés à la température de 270 à 280°.

En prenant l'huile de lin comme matière première pour l'étude de la saponification partielle, j'avais pour but d'utiliser autant que possible les résultats obtenus pour l'étude de l'huile de lin cuite. Mais à un certain point de vue, j'ai lieu de regretter ce choix, car il a retardé considérablement l'élucidation de l'ensemble de cette réaction. Il se trouve que les éthers de l'huile de lin sont des substances extrêmement instables et très oxydables. Si on les abandonne pendant quelques jours dans des flacons pas tout à fait pleins, mais bien bouchés, ils deviennent faiblement acides, leur indice de saponification augmente, l'indice d'iode diminue et on trouve un indice d'acétyle considérable. Au bout de quelques semaines les éthers, qui étaient très aisément solubles dans l'éther de pétrole, commencent à donner des solutions troubles et finissent par devenir insolubles dans ce dissolvant. La même transformation peut être effectuée rapidement en faisant passer un courant d'air dans les éthers chauffés au bain-marie bouillant. Mais si on remplace le courant d'air par un courant d'anhydride carbonique, les éthers restent inaltérés, ce qui prouve que la transformation en question est bien due à une oxydation.

Les nombres suivants montrent l'effet de l'oxydation sur les éthers.

Éthers de l'huile de lin

	Indice d'acide	Indice de saponification	Indice d'iode	Indice d'acétyle
Au bout de 2 jours	0	181,7	170,4	42.5
» 3 semaines	4,2	213,6	»	85,1
» 6 »	»	220,4	83,5	104,9

Portion insoluble dans l'éther de pétrole : indice de saponification, 271,9 ; indice d'iode, 36,1.

L'indice d'acétyle a été déterminé, non pas dans les acides gras libres, par la méthode de Benedikt et Ulzer, mais dans les éthers eux-mêmes, d'après le procédé décrit par J. Lewkovitch (1). Une quantité déterminée de l'éther acétylé par l'anhydride acétique est saponifiée par 25 centimètres cubes d'alcali demi-normal et, après addition d'eau, le liquide est traité par la même quantité d'acide sulfurique, filtré à froid et les acides gras insolubles sont bien lavés. La quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser la portion filtrée et les eaux de lavages réunies représente l'*indice d'acétyle*, c'est-à-dire le nombre de milligrammes KHO nécessaires pour neutraliser l'acide soluble (acide acétique) retiré de 1 gramme d'éther acétylé.

On a vu plus haut que les éthers de l'huile de lin possédaient, même à l'état frais, un indice d'acétyle considérable. Je ne saurais dire si ce fait est dû aux défectuosités de la méthode. Toutefois, les nombres ci-dessus indiquent clairement la fixation de groupes oxhydryles par les éthers au contact de l'oxygène.

En saponifiant les huiles oxydées, on obtient toujours des lessives foncées difficiles à titrer et semblables à celles que l'on obtient avec l'huile de lin cuite. Le fait que les indices de saponification augmentent s'explique par le dédoublement de la molécule avec formation d'acides à poids moléculaire moins élevé, soit que ce dédoublement se produise dans les éthers mêmes, soit qu'il ait lieu lors de la saponification.

Tant que les éthers oxydés restent solubles dans l'éther de pétrole, ils ne réagissent pas apparemment avec la phénylhydrazine. Si on les fait bouillir avec ce réactif pendant un certain temps, qu'on étende d'eau acidulée le produit de la réaction et qu'on épuise par l'éther, celui-ci ne s'empare que de substances exemptes d'azote. Mais si l'on traite par la phénylhydrazine les éthers devenus insolubles dans l'éther de pétrole, les extraits éthérés donnent une forte réaction d'azote.

Il en résulte que, dans cette phase de la réaction, il y a formation de groupes aldéhydiques ou cétoniques. L'ensemble des phénomènes d'oxydation mentionnés plus haut permet de supposer que la fixation d'oxygène se produit avec rupture des doubles liaisons et formation de groupes oxhydryles qui se convertissent ensuite par oxydation en groupes cétoniques ou aldéhydiques. L'étude plus approfondie de ces transformations pourrait fournir quelques intéressantes indications sur les processus chimiques qui s'accomplissent lors de la cuisson des huiles. Ainsi que l'on sait, l'huile de lin est attaquée par l'oxygène de l'air, lentement, à la température ordinaire, rapidement pendant la « cuisson » ou en présence de siccatifs,mais elle est beaucoup moins oxydable que les éthers éthyliques de l'huile de lin qui s'oxydent déjà étant gardés dans des flacons bouchés. Toutefois, les éthers ne donnent jamais, en s'oxydant, de produits d'oxydation solides (linnozyne). Ce n'est pas étonnant, puisque, dans l'huile de lin cuite, la glycérine subsiste en presque totalité et contribue à rendre la molécule plus grande ; or, la grandeur de la molécule doit jouer un rôle important. Les acides de l'huile de lin s'oxydent aussi au contact prolongé de l'air et se transforment en masses amorphes, solides et insolubles dans l'éther de pétrole. Mais, dans ce cas, les carboxyles libres peuvent entrer en jeu, de sorte que, pour l'étude des phénomènes d'oxydation, les éthers sont préférables.

Revenons à la saponification partielle des autres huiles.

La saponification partielle de l'huile d'amandes suit exactement la même voie que celle de l'huile de lin. Avec 15 °/₀ de la quantité théorique d'alcali, il y a élimination complète de la glycérine, mais 10 °/₀ n'y suffisent plus. Toutefois, la transformation de l'huile d'amandes semble être plus facile que celle de l'huile de lin. Avec 50 grammes d'huile d'amandes dissous dans 30 centimètres cubes d'éther de pétrole et 33 centimètres cubes de soude alcoolique demi-normale, on a obtenu 34 grammes d'éthers éthyliques distillés et 6 grammes de résidu. Le produit de la saponification était complètement soluble dans l'alcool et ce n'est qu'après la distillation que la présence de glycéride non attaqué a pu être constatée.

Les éthers avaient les constantes suivantes :

	Indice de saponification	Poids moléculaire	Indice d'acide des acides gras isolés	Poids moléculaire des acides gras	Indice d'iode
Saponification par $33\,^1/_3$ °/₀ de soude	185,0	302,7	204,6	273,7	91,1
» 10 °/₀ »	186,4				89,9

Ici, encore une fois, les éthers obtenus dans les deux degrés de saponification possédaient les mêmes propriétés.

Les expériences avec l'huile de rave et l'huile d'olive ont donné des résultats analogues à ceux décrits plus haut. La quantité minima de soude nécessaire pour la transformation complète des huiles en éthers éthyliques était située entre 15 et 10 °/₀ de la quantité théorique.

Pour m'assurer que la saponification à chaud ne diffère pas essentiellement, au point de vue de la marche de la réaction, de la saponification à froid, j'ai fait bouillir dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant de l'huile de rave avec 15 °/₀ de la quantité théorique de soude alcoolique en présence d'un excès d'alcool. Naturellement, l'alcali libre a disparu rapidement et comme conséquence, la transformation de l'huile en éther éthylique n'a pas été complète. La distillation du produit de saponification a fourni 25 grammes d'éthers purifiés et 9 grammes de résidu insoluble dans l'alcool.

Que ce soit à chaud ou à froid, la saponification de tout glycéride a lieu de telle sorte que l'alcool

(1) *Moniteur scientifique*, avril 1898, page 302.

éthylique se substitue dans les éthers à la glycérine, qui est mise en liberté. Les éthers éthyliques qui se forment ainsi comme produits intermédiaires se saponifient ensuite avec la plus grande facilité. Ceci nous explique comment les huiles et graisses insolubles dans l'alcool s'y dissolvent facilement lors de la saponification à chaud pour subir un dédoublement complet.

L'éther éthylique de l'acide oléique, qui constitue le principal produit de la saponification partielle de l'huile de rave et de l'huile d'olive, n'est pas tout à fait indifférent à l'oxygène de l'air, bien qu'il s'oxyde beaucoup plus lentement que les éthers éthyliques de l'huile de lin. Ainsi, un éther éthylique obtenu en saponifiant de l'huile de rave par le tiers de la quantité théorique de soude a donné à l'état frais, comme indice d'acétyle, 25.2 ; abandonné dans un flacon à moitié rempli il a donné, au bout d'un espace de temps prolongé, 84,9. Par l'oxydation prolongée, cet éther est aussi devenu insoluble dans l'éther de pétrole, mais beaucoup plus lentement et incomplètement que les éthers de l'huile de lin.

Quant à l'huile de ricin, elle se convertit en éthers éthyliques plus facilement encore que les autres huiles. Déjà à la première expérience, avec le tiers de la quantité théorique de soude caustique alcoolique, la portion neutre ne renfermait plus trace de glycérine non décomposé. Les éthers éthyliques distillés avaient pour constantes :

Indice de saponification	174,9	Poids moléculaire :	320,2
» d'acide des acides gras	191,3	»	292,7
» d'iode	84.1		

L'huile de ricin employée avait pour indice de saponification, 182.9 (poids moléculaire 306,2).

En opérant en solution plus concentrée, j'ai réussi à transformer complètement l'huile de ricin en éthers éthyliques par 10 % seulement de la quantité de soude théoriquement nécessaire pour la saponification.

50 grammes d'huile de ricin dissous dans 50 grammes d'alcool ont été saponifiés par 16,33 cc. de soude normale. Après addition de 50 centimètres cubes d'eau, la couche huileuse supérieure a été enlevée et traitée comme il a déjà été décrit. L'éther éthylique purifié avait pour indice de saponification 175,8, c'est-à-dire le même que l'éther obtenu en saponifiant par 33 1/3 % de soude.

Les éthers éthyliques diffèrent de l'huile de ricin employée par leur faible viscosité, ainsi que par leur solubilité complète dans l'éther de pétrole froid. Mais leur saveur et leur action physiologique sont à peu près les mêmes que celles de l'huile de ricin. Ce fait mérite d'être noté étant donné que, jusqu'à présent, on ne sait pas encore à quoi tient l'action physiologique particulière à l'huile de ricin.

Par les expériences décrites dans ce travail, je crois avoir démontré que la saponification de tout glycéride par les alcalis alcooliques est précédée de la formation intermédiaire des éthers éthyliques correspondants, avec mise en liberté de la totalité de la glycérine. Il reste encore à déterminer jusqu'à quel point cette règle s'applique à la saponification des autres éthers. Pour les cires, qui sont des éthers d'alcools monoatomines à poids moléculaire élevé, cette réaction me semble très probable.

J'ajouterai en terminant que la formation directe d'éthers éthyliques et amyliques en partant des glycérides a déjà été observée une fois. Kossel et Krüger (1) ont obtenu l'éther éthylsalicylique en traitant le salol par l'alcoolate de sodium et les éthers éthyliques correspondants en traitant par le sodium et l'alcool la graisse de mouton.

Ils expliquent la formation de ceux-ci par la théorie de Claisen, c'est-à-dire ils admettent la formation intermédiaire de produits d'addition ayant pour formule :

$$HO - C^6H^4C \begin{cases} ONa \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

et qui se dédoublent ensuite en sels et éthers.

Détermination de l'indice d'iode des corps gras.

Par M. C. Aschmann.

(*Chemiker-Zeitung*, 1898, p. 59).

Dans l'analyse des corps gras, la méthode de Hübl peut donner de précieuses indications sur la pureté du produit à examiner. De très nombreuses modifications ont été apportées à cette méthode en vue de lui donner une précision suffisante, mais, ce but n'a pas encore été atteint jusqu'à présent.

Pour obtenir des indices d'iode concordants pour une seule et même graisse ou huile, il faut que le titre de la solution iodée reste constant, que la durée de la réaction, la température et la manière d'agiter le mélange soient les mêmes dans toutes les expériences. Ainsi que l'on sait, la solution de Hübl est peu stable. Waller a paré à cet inconvénient sans le supprimer entièrement. Or, j'ai réussi à préparer une solution chloroïodée qui rend d'excellents services et dont le titre reste *constant*. La con-

(1) *Zeitschrift für physiologische Chemie.*, 1892, p. 321.

centration de ma solution est telle qu'elle donne à peu près les mêmes nombres que la solution primitive de Hübl, bien que ces nombres se rapportent, non pas au poids du corps gras, mais au volume de celui-ci. J'ai trouvé en effet que la pesée et surtout le transvasement des huiles conduisent facilement à des erreurs. Par contre, la méthode en volume que je propose est simple et très exacte.

Préparation de la solution chloroïodée. — 30 grammes d'iodure de potassium pur sont dissous dans 100 centimètres cubes d'eau dans une fiole à filtrer de 1 litre de capacité et munie d'une tubulure latérale. Dans cette solution, on fait passer un courant de chlore bien lavé. Dès que l'iode s'est déposé sous forme d'une masse volumineuse et peu compacte, il convient d'agiter la fiole pour favoriser la dissolution de l'iode et, la dissolution effectuée, on fait encore passer pendant deux minutes le courant de chlore dans la solution jaune foncé. Après avoir été abandonné à lui-même pendant 5 à 6 heures dans un endroit frais, le liquide laisse déposer une masse cristalline formée par une combinaison d'acide iodique et d'iodate de potasse. Si la cristallisation tarde à se produire, il suffit de jeter dans le liquide quelques cristaux d'iodate de potasse pour la provoquer. Les cristaux sont séparés par le filtre, lavés, et la portion filtrée et l'eau de lavage réunies sont étendues d'eau de manière à avoir 1 litre. Avec cette solution chloroïodée, on prépare une solution titrée dont 10 centimètres cubes additionnés de 10 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium (20 grammes KI pour 100 centimètres cubes d'eau) correspondent exactement à 40 centimètres cubes d'une solution décinormale d'hyposulfite de soude (27,8 gr. au litre). La solution d'hyposulfite est contrôlée par une solution décinormale d'iode.

La solution chloroïodée ainsi préparée se conserve pendant des années sans s'altérer.

Préparation de la solution des corps gras.— Dans le cas de corps gras liquides, on en prélève à l'aide d'une pipette exactement 10 centimètres cubes à 15°C., et on laisse couler lentement dans un gobelet muni d'un bouchon rodé, sans souffler dans la pipette Dans le même gobelet, on laisse couler d'une burette 10 centimètres cubes de chloroforme. Pour rincer la pipette, on la remplit de la solution de corps gras dans le chloroforme, et on laisse écouler lentement tout en agitant avec la pipette le contenu du gobelet. En répétant trois fois cette opération, on arrive à avoir une solution homogène. Si on a affaire à des corps gras solides ou semi-fluides, beurre, suif ou huile de ricin, on les chauffe préalablement à 50°. Si on ne fait pas immédiatement la détermination de l'indice d'iode, il convient de garder les gobelets contenant les mélanges dans un endroit frais et à l'abri de la lumière

Détermination de l'indice d'iode. — Je ferai remarquer avant tout que je ne fais pas de différence entre les huiles et les huiles non siccatives Pour mesurer la solution chloroformée de corps gras, je me sers d'une burette de 1 centimètre cube divisée en centièmes de centimètres cubes. Après avoir rempli la burette par aspiration, je laisse couler dans un ballon de 250 centimètres cubes de capacité et muni d'un bouchon rodé, 0,4 cc. de la solution. J'attends cinq minutes et je laisse couler dans le ballon le liquide qui descend lentement le long des parois de la burette et s'accumule au-dessus du trait marquant 0,4 cc. Ceci fait, j'ajoute au liquide 10 centimètres cubes de chloroforme. Les 20 centimètres cubes de la solution chloroïodée qu'il faut maintenant ajouter au contenu du ballon ne peuvent pas être mesurés exactement à l'aide d'une burette. Mais on arrive à des résultats concordants avec une pipette de 20 centimètres cubes qu'on rince subséquemment avec 4 centimètres cubes d'eau qui sont également ajoutés au contenu du ballon.

Là-dessus, on agite le ballon, mais de manière à ce que le liquide n'arrive pas jusqu'au bouchon ; sans cela on s'expose à des erreurs. On plonge ensuite le ballon jusqu'à moitié dans de l'eau à 10° environ (9 à 11°) et l'on y maintient pendant vingt-quatre heures à l'abri de la lumière. Pendant les premières six heures, on agite le ballon six fois à intervalles uniformes. Au bout de vingt-quatre heures, on effectue le titrage comme à l'ordinaire.

Exemple. Huile de lin. — 20 centimètres cubes de la solution chloroïodée exigent 80 centimètres cubes de la solution d'hyposulfite (10 centimètres cubes = 0,127 I). Après l'action du corps gras, les 20 centimètres cubes de la solution chloroïodée n'exigent plus que 67,8 cc. de la solution d'hyposulfite.

$$80 - 67,8 = 12,2$$

$$\frac{12,2 \times 0,127}{10} = 0,1549 \qquad \frac{0,1549 \times 100}{0,2} = 77,4 \text{ (indice d'iode)}$$

Dans le tableau suivant je donne les indices d'iode déterminés par ma méthode sur quelques corps gras que j'avais à ma disposition.

Corps gras d'origine végétale

	Indice d'iode	
	Suivant Aschmann	Suivant Hübl
Huile d'olive (Nice)	77,4	78,5 à 84
» (Gênes)	74,9	»
» de pavot	122,5	134 à 136
» d'arachides	100,3	103
» d'amandes douces	95,0	98,4
» de sésame	98,4	106
» de lin	142,8	148 à 158
» de colza, brune	92,7	100,4 à 102,8
» » blanche	92,7	»
» de coton	104,7	106 à 110
» de ricin	81,28	84,4
» de noix de coco	5,08	8,9 à 9,4

Corps gras d'origine animale

Huile de foie de morue (des Indes)	106,0	»
» blanche	133,3	»
» brune	128,2	»
Suif	52,0	57,1 à 60,0
Graisse de bœuf	35,5	40 à 44
Beurre de chèvre	24,1	

Margarines :

	Indice d'iode (Aschmann)		Indice d'iode (Aschmann)
1	50,80	5	56,50
2	63,50	6	58,40
3	57,20	7	55,90
4	55,20		

Beurres :

1. Beurre de la société des laitiers.	33,60 (26,0 à 35,1 suivant Hübl).	14. Beurre du marché.	31,20
2. » »	33,60	15. »	36,20
3. » »	36,50	16. »	31,10
4. » »	35,50	17. »	35,50
5. » »	37,90	18. »	32,30
6. » »	34,90	19. »	31,10
7. » »	34,90	20. »	31,20
8. » »	36,20	21. »	29,80
9. » »	34,90	22. »	34,90
10. » »	35,50	23. »	29,80
11. » »	36,20	24. »	36,50
12. Beurre du marché	42,50	25. »	38,70
13. »	31,75		

Contribution à l'étude de la méthode de Hübl.

Par **M. J.J. A. Wyss.**

(*Berichte d.d. Chem. Gesellschaft,* 1898, p. 750).

L'auteur émet l'avis que, dans la solution de Hübl, c'est l'*acide hypoïodeux* qui détermine la fixation d'iode par les corps gras, et que la décomposition spontanée de cette solution est due à l'oxydation de l'alcool par l'acide hypoïodeux.

On pourrait songer à améliorer la méthode de Hübl en employant cet acide seul. Malheureusement, outre que sa préparation et sa conservation offrent de très grandes difficultés, il se transforme lentement et constamment en acide iodique, iode et eau, suivant l'équation :

$$5HIO = HIO^3 + 2H^2O + 4I.$$

Cette transformation n'affecte pas le titre de la solution, mais, l'acide hypoïodeux une fois disparu, la solution n'agit pas sur les corps gras. Dans la solution de Hübl, cette transformation de l'acide hypoïodeux est limitée par l'acice chlorhydrique qui ramène de nouveau l'acide iodique et l'iode à l'état de chlorure d'iode, suivant l'équation :

$$HIO^3 + 4I + 5HCl = 5ICl + 3H^2O.$$

En présence d'eau, le chlorure d'iode se convertit en acide hypoïodeux et acide chlorhydrique :

$$ICl + H^2O \rightleftarrows HCl + HIO.$$

La meilleure méthode consisterait à se placer dans des conditions telles que cette conversion reste toujours possible. A cet effet, on pourrait employer, non pas l'acide hypoïodeux, mais le chlorure d'iode. Bien entendu, il faudrait alors employer un dissolvant contenant suffisamment d'eau pour convertir la majeure partie du chlorure d'iode en acide hypoïodeux.

En outre, il faut choisir un dissolvant qui soit peu ou point oxydé par cet acide.

L'auteur a obtenu de très bons résultats en employant une dissolution de chlorure d'iode dans l'acide acétique à 95 %. On prépare cette solution en faisant dissoudre 13 grammes d'iode dans 1 litre d'acide acétique, déterminant le titre et y faisant passer un courant de chlore pur jusqu'à ce que le titre de la solution double. Avec quelque expérience, on reconnaît ce point par le changement de coloration de la solution.

On se sert de cette solution exactement comme de celle de Hübl, avec cette différence qu'on ajoute pour le titrage un peu moins d'iodure de potassium (10 centimètres cubes d'une solution à 10 %).

L'auteur a déterminé par sa méthode les indices d'iode d'une série d'huiles. Il a consigné les résultats obtenus dans un tableau dont nous extrayons, à titre d'exemple, les valeurs suivantes :

Nature de l'huile	Titre de la solution	Excès de solution °/₀ de la quantité totale	Durée de l'action		Indice d'iode
			heures	minutes	
Huile d'olive	48,18	68	4	»	180,91 (Hübl)
»	48,61	57	»	5	181,58
»	48,61	57	»	7	182,52
			»	10	182,17
Huile de foie de morue	48,18	61	4	»	160,64 (Hübl)
»	49,22	47	»	5	164,79
»	47,06	52	»	7	165,74
»	56,27	65	»	8	166,51
»	51,25	62	»	9	166,23
Huile de maïs	46,47	68	4	»	124,87 (Hübl)
»	49,22	65	»	3	127,55
»	51,25	64	»	6	128,56
»	47,06	63	»	7	128,38
Huile de pavot	46,47	69	4	»	119,36 (Hübl)
»	49,22	69	»	3	119,66
»	47,06	57	»	7	119,67

On voit que la méthode de l'auteur donne des indices d'iode qui sont un peu plus élevés que ceux fournis par la méthode de Hübl. Pour déterminer laquelle des deux méthodes donne des résultats plus exacts, Wyss les a essayées toutes les deux sur de l'alcool amylique spécialement spécifié à cet effet.

	Indice d'iode		
	Suivant Hübl (durée de l'action, 20 heures)	Suivant Wyss (durée de l'action, 5 minutes)	Théorie
Alcool amylique pur	425	434,1	435

La méthode de Wyss offre sur celle de Hübl l'avantage de la rapidité et de la stabilité de la solution iodée.

Méthode pour reconnaître la présence des huiles de coton, de sésame et d'arachide dans l'huile d'olive.

Par **MM. M. Tortelli** et **R. Ruggeri.**

(*Chemiker-Zeitung*, 27 juillet 1898, pag. 600).

Dans une note précédente (¹) nous avons donné une méthode qui permet de déceler la présence de l'huile de coton dans l'huile d'olive et dans les autres huiles comestibles. Nous allons établir dans cette note que la même méthode, modifiée et simplifiée, d'un côté et, d'autre part, étendue et complétée, nous permet de reconnaître, avec la même sûreté, et dans la même opération, si une huile d'olive a été mélangée ou non avec de l'huile de coton, de sésame, ou d'arachide, soit séparément, soit ensemble même en très petite quantité.

Nous avons parlé dans la note citée des méthodes qu'on emploie pour la recherche de l'huile de coton : maintenant nous parlerons donc seulement des méthodes appliquées à la recherche des deux autres huiles.

Pour découvrir l'huile de sésame dans un mélange, on connaît un certain nombre de réactions chromatiques parmi lesquelles la plus en vogue aujourd'hui et la plus efficace est, sans contredit, la réaction de l'acide chlorhydrique sucré, trouvée par Baudouin. Cette réaction est, en effet, caractéristique de l'huile de sésame, puisqu'elle procède d'un constituant particulier de la même huile, non encore identifié, mais dont l'existence a été récemment démontrée par Villavecchia et Fabris. L'acide chlorhydrique en agissant sur le saccharose met en liberté du lévulose ; puis, en agissant sur un constituant particulier de l'huile, en développe la matière colorante, qui teint en rouge-cramoisi la couche acide. C'est donc opportunément que Willavecchia et Fabris modifiaient la réaction du Baudouin, et lui donnaient sa forme la plus simple (²) et la plus sûre, en substituant au sucre une solution étendue de furfurol.

Cependant cette réaction, comme toutes les réactions qui s'opèrent directement sur l'huile, n'est pas tout à fait sûre : attendu qu'il n'est pas rare aujourd'hui de retrouver des huiles d'olive parfaitement pures, qui donnent des colorations rose ou rouge avec l'acide chlorhydrique sucré ; et pour cela elles furent et sont encore regardées comme adultérées. On a observé fréquemment cette teinte suspecte dans les huiles de Tunisie, d'Algérie, d'Italie et aussi, plus récemment, du Portugal. Et il nous est même ar-

(1) *Moniteur scientifique*, 1898, pag. 335.
(2) *Annali del laboratorio chimico centrale delle Gabelle* : vol. III (1897).

rivé de constater la dite réaction, cette année, sur plus de trente échantillons d'huiles d'olive pures, originaires d'Espagne et à l'égard d'une quinzaine d'échantillons de provenance algérienne et tunisienne.

Pour obvier à cet inconvénient il n'y avait jusqu'à présent qu'un moyen efficace : c'est-à-dire celui proposé par Milliau, en opérant, non sur l'huile elle-même, mais sur les acides gras déplacés, lavés, puis déshydratés par évaporation pendant de longues heures à 105-110° (1) ; après quoi, les huiles d'olive pures ne donnent plus la réaction suspecte, tandis que les mélanges qui contiennent, au moins, 3 % d'huile de sésame donnent une coloration rouge ou rose très nette. . . . . . .

Bien plus difficile se présente la recherche de l'huile d'arachide, parce que pour cette huile nous n'avons pas de réactions chromatiques qu'on puisse dire sûres, vu qu'elles ne proviennent d'aucun des constituants constants de l'huile Les constantes, comme la densité, l'indice d'iode, le degré d'échauffement par l'acide sulfurique, l'indice de réfraction, ne le sont pas puisqu'elles sont très voisines de celles de l'huile d'olive, et ne peuvent donc pas donner des indications précises, sauf dans les cas où l'huile d'arachide se trouve dans le mélange en de très fortes proportions.

Bien mieux réussissent, en vérité, les épreuves basées sur la formation de l'arachidate de potassium : mais là aussi, soit qu'on les applique de la manière d'abord pratiquée par Cloez, soit de la manière plus soignée que leur donnait tout récemment Blarez (2), elles ne se montrent pas suffisamment sensibles ; et puis elles ne permettent jamais une détermination même approximative de la quantité.

Il ne reste donc, comme moyen bien certain de reconnaître la présence de l'huile d'arachide, et d'en faire aussi un dosage, que la séparation de l'acide arachidique, ou, disons mieux maintenant, la séparation des acides gras solides de la série $C^nH^{2n}O^2$, à haut point de fusion, qui sont les seuls constituants spéciaux de l'huile d'arachide connus jusqu'à présent.

C'est à Renard que revient le mérite d'avoir le premier indiqué cette voie, quoique la méthode qu'il a créée (3) étant, en réalité, très longue et d'une application assez délicate, soit rarement employée dans l'analyse qualitative. C'est pourquoi de Negri et Fabris cherchèrent à la modifier pour la rendre plus facile (4), et Holde pour lui donner plus de sensibilité (5).

Or, en étudiant la méthode qui nous a servi pour déceler l'huile de coton dans les mélanges, nous avons sûrement établi que dans les acides gras liquides que nous préparons, *passe* non seulement la totalité de *la matière particulière à l'huile de coton*, qui possède la faculté de réduire le nitrate d'argent, mais qu'il *passe aussi toute la matière spéciale à l'huile de sésame*, capable de teindre l'acide chlorhydrique en présence soit de sucre, soit de furfurol ; tandis que ne passent pas du tout les impuretés de l'huile d'olive qui peuvent simuler la réaction de l'huile de sésame. Donc, les mêmes *acides gras liquides* qui nous permettent de démontrer la présence de l'huile de coton nous permettent aussi d'établir, avec toute sûreté, et avec une sensibilité extrême, si une huile est fraudée ou non avec de l'huile de sésame.

En outre, *les acides gras solides*, qui restent séparés dans cette recherche des huiles de coton et de sésame, contiennent la totalité des acides arachidique et lignocérinique qui étaient contenus dans l'huile d'arachide du mélange en expérience ; ils sont là tout prêts pour nous donner le moyen de démontrer d'une manière beaucoup plus simple, plus rapide et plus sûre que toutes les autres méthodes, la présence de cette troisième huile, et encore d'en doser exactement la quantité. . . . .

Voici la manière d'opérer.

On verse 20 grammes de l'huile à essayer dans un petit ballon de la capacité de 250 centimètres cubes, et après y avoir ajouté 50 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse (120 grammes KOH pour 1 000 centimètres cubes d'alcool à 90°), on le ferme avec un bouchon de liège, traversé par un tube de verre, long de 70 centimètres environ, qui sert comme condenseur, et on le place dans un bain-marie chauffé à l'ébullition.

Dès que la saponification est accomplie — ce qui se fait d'ordinaire en un quart d'heure — on ajoute au liquide limpide du ballon, au préalable, trois gouttes de phénolphtaléine, et puis, goutte à goutte, autant d'acide acétique à 10 % qu'il en faut pour neutraliser exactement le liquide. Après quoi on met dans un flacon, en forme de poire, à large ouverture, de la capacité d'un demi-litre, 200 centimètres cubes d'une liqueur d'acétate de plomb neutre à 10 % avec 100 centimètres cubes d'eau distillée, et on chauffe ; lorsque la liqueur est en ébullition, on y verse tout le contenu du petit ballon, sous forme d'un mince filet liquide, en agitant sans cesse le verre. Cela fait, on refroidit sous l'eau courante, où on maintient le flacon, en lui conservant un mouvement de rotation, pendant dix minutes : on obtient ainsi que le savon de plomb se dépose et se fixe aux parois et sur le fond du récipient, et le liquide devient parfaitement limpide. On jette alors tout ce liquide, et on lave le savon, trois fois de suite, avec 200 centimètres cubes d'eau chaude (de 60° à 70°) chaque fois. On laisse refroidir le flacon ; et ensuite, après avoir bien égoutté, on y verse 220 centimètres cubes environ d'éther (auparavant redistillé). On secoue pour détacher du flacon la plus grande partie possible du savon : après cela on le fixe à un condenseur à reflux, et l'on chauffe, à douce ébullition, pendant vingt minutes, pendant lesquelles on surveille et on agite, de temps en temps, le flacon afin de détacher complètement le savon du verre. Cela fait on plonge le flacon dans de l'eau froide et on l'y laisse pendant une demi-heure, temps suffisant pour que l'éther se sépare et apparaisse limpide, tandis que, sur le fond du flacon s'est déposé, à l'état de poudre, tout le savon de plomb des acides gras solides.

On filtre alors la solution éthérée dans un entonnoir à robinet, en ayant soin de faire tomber la moindre quantité possible de savon sur le filtre. Puis on met à part ce filtre couvert, et dans le flacon

(1) *Moniteur scientifique*, 1888, pag. 367.
(2) *Les corps gras indust.* ; XXIII, pag. 242.
(3) *Comptes rendus de l'Académie* : LXXII, pag. 130.
(4) *Annali del lab. chim. centr. delle Gabelle* : vol. II. 1892-93, pag. 120.
(5) *Chemiker Zeitung* : 1891, pag. 229 (Réporte).

à poire on verse encore 100 centimètres cubes d'éther; on répète le chauffage avec un condenseur à reflux, puis on replace le flacon dans l'eau froide, où on le laisse bouché, pour y rechercher ensuite l'huile d'arachide.

En attendant on recherche l'huile de coton et l'huile de sésame.

Dans ce but, on ajoute à la solution éthérée, filtrée dans l'entonnoir à robinet, 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 %; on agite fortement; on laisse s'éclaircir la couche éthérée, puis on laisse écouler la couche aqueuse sous-jacente, avec la plus grande partie du chlorure de plomb qui s'est formé. On répète ce traitement avec 100 centimètres cubes du même acide à 20 %, et on arrive à enlever ainsi tout le chlorure de plomb (1). On lave alors deux fois avec de l'eau distillée (environ 100 centimètres cubes chaque fois). On transvase la solution éthérée sur un petit filtre à plis, en recevant le liquide filtré dans un petit flacon duquel on distille immédiatement tout l'éther : et on a ainsi, dans ce flacon, de 15 à 18 centimètres cubes d'*acides gras liquides, dans lesquels se trouvent dissoutes toute la matière réductrice caractéristique de l'huile de coton et toute la substance colorante particulière à l'huile de sésame.* On les recherche tout de suite.

Pour déceler l'huile de coton, on met dans un tube à essai 100 centimètres cubes d'alcool pur à 90° (2), on y ajoute 1 centimètre cube d'une solution aqueuse d'azotate d'argent à 5 %, et on y verse ensuite de 5 à 6 centimètres cubes des acides gras liquides que nous venons de préparer : on mélange bien; puis on plonge le tube dans un bain d'eau réchauffé à 70-80°. Et alors : si l'huile que l'on essaye est soit de l'huile d'olive pure, soit un mélange d'huiles comestibles, mais ne contenant cependant aucune trace d'huile de coton, le liquide restera tout à fait *inaltéré*, c'est-à-dire parfaitement limpide et légèrement jaunâtre, soit après un quart d'heure, soit après plusieurs heures de submersion. Si, au contraire, l'huile en essai contient de l'huile de coton, même en très petite quantité, la réduction commence soudain, et elle augmente et se complète dans quelques minutes, avec la singulière évidence que nous avons signalée dans la note précédente.

Pour déceler l'huile de sésame on met dans un autre tube à essai trois gouttes d'une solution de furfurol à 1 % dans l'alcool à 95°; on y verse 5 à 6 centimètres cubes des acides gras liquides restés dans le flacon, puis on y ajoute un volume égal d'acide chlorhydrique concentré; et on secoue pendant quelques secondes. Si l'huile en expérience contient de l'huile de sésame on voit la couche acide sous-jacente se colorer nettement en rouge ou en rose. Il suffit qu'il y ait 1 % seulement d'huile de sésame, pour que la couche acide prenne la teinte rouge ou rose : et d'autre part toutes les causes d'erreur qu'on peut avoir en opérant directement sur l'huile sont absolument dissipées, puisque toutes les autres huiles végétales laissent l'acide incolore ou presque incolore.

Nous avons déjà prouvé que notre réaction pour l'huile de coton, expérimentée sur un grand nombre d'huiles d'olive pures, de toutes les provenances, de tous les âges et façons de fabrication, soit seules, soit mélangées avec des huiles de graines, ne donnait pas même l'ombre de réduction du nitrate d'argent; nous avons également constaté que ces mêmes huiles et mélanges, s'ils ne contiennent pas d'huile de sésame, ne donnent jamais la moindre coloration rouge ou rose avec l'acide chlorhydrique et le sucre ou le furfurol. Nous pouvons donc dire, à l'égard de l'huile de sésame aussi, que la réaction que nous proposons est décisive : elle est donnée exclusivement par cette huile et est apte à la déceler aussi, si dans un mélange il y en a 1 % seulement.

Nous arrivons maintenant à l'huile d'arachide. Sur le filtre laissé à part on verse tout le contenu du flacon à poire laissé dans l'eau froide : on lave d'abord le flacon avec de l'éther, et après, le savon et le filtre jusqu'à ce que quelques gouttes de l'éther qui filtre, une fois évaporées, ne laissent plus de résidu sensible. Cela fait, on perce le filtre, et avec de l'éther on en fait tomber tout le savon dans un entonnoir à robinet, dans lequel on ajoute encore de l'éther, jusqu'à concurrence de 200 centimètres cubes à peu près; puis on décompose avec de l'acide chlorhydrique à 20 %, et enfin on lave deux fois à l'eau, pour obtenir tous *les acides gras solides purs*, précisément de la même manière qu'on a employée pour se procurer *les acides gras liquides*, sur lesquels on a fait la recherche des huiles de coton et de sésame. Dès que la dernière eau de lavage est écoulée, on fait égoutter, en ouvrant le robinet de l'entonnoir, la solution éthérée, par un petit filtre, en recevant le filtratum dans un petit flacon; puis on lave avec un peu d'éther l'entonnoir et le filtre, et on distille tout l'éther du flacon.

On a recueilli ainsi dans ce flacon les acides gras solides seulement. On y verse 100 centimètres cubes d'alcool à 90° et une goutte d'acide chlorhydrique circa normal. On ferme le flacon avec un bouchon de liège, traversé par un thermomètre, puis on chauffe doucement, au bain-marie, en agitant légèrement, jusqu'à dissolution complète (pendant que la température monte à 60° environ), et que le liquide soit devenu parfaitement limpide; puis on pose le flacon sur un papier blanc.

Et on observe alors que si l'huile qu'on essaye contient de l'huile d'arachide, lorsque la température sera descendue au degré convenable, il commencera à se précipiter des aiguilles très fines, d'un blanc d'argent, qui se rassemblent rapidement en épaisses houppes (acide lignocérinique), avec une plus abondante quantité de petites feuilles, très ténues, luisantes comme la nacre la plus pure (*acide arachidique*).

Cette précipitation est absolument caractéristique de la présence de l'huile d'arachide, puisqu'elle se produit toujours, et de la manière la plus évidente, même quand l'huile d'arachide se trouve présente dans un mélange en des proportions inférieures à 5 %; tandis que, d'autre part, aucune de nos huiles végétales ne donne dans les mêmes conditions de précipité cristallin (3).

---

(1) Dans quelques cas de mélanges d'huiles il faut, à cet effet, pratiquer un troisième traitement à l'acide chlorhydrique.

(2) Voir dans la note précédente (*l. c.*) le moyen facile de se procurer cet alcool.

(3) En fait les autres huiles, dans les conditions que nous venons d'indiquer, ne donnent, du moins pendant plusieurs heures, de précipité d'aucune sorte, quand elles ne sont pas mélangées avec de l'huile d'arachide; l'huile de coton exceptée. Cette huile-là donne toujours, comme l'huile d'arachide, un pré-

Cette précipitation nous donne le moyen d'estimer tout de suite, et très approximativement, la quantité d'huile d'arachide que contient le mélange, puisque ce précipité cristallin débute constamment à une température qui est fonction du contenu en acides gras solides de la série $C^nH^{2n}O^2$ dans la solution alcoolique.

Cela ressort évidemment des données du tableau suivant :

Solution dans 100 cc. d'alcool a 90° faite a T = 60° environ

Température à laquelle la précipitation débute . .	35-38°	31-33°	28-30°	22-24°	20,5-21°,5	18-20°	16-17°
Quantité d'huile d'arachide présente dans le mélange.	100 %	60 %	40 %	30 %	20 %	10 %	5 %

D'où on relève que, de la connaissance de la température à laquelle la précipitation commence on peut déduire avec une approximation de 5 % environ le contenu en acide arachidique, et par conséquent le contenu en huile d'arachide du mélange expérimenté.

Pour arriver à un dosage exact de l'huile d'arachide on procède de la manière suivante.

Trois heures ou trois heures et demie après que la précipitation a commencé, on recueille tout le précipité sur un filtre, en s'aidant du même alcool qui filtre ; on lave d'abord avec 30 centimètres cubes d'alcool à 90°, en trois fois, avec 10 centimètres cubes, puis, à plusieurs reprises, avec de l'alcool à 70° et ensuite l'on fait une seconde cristallisation (1). Pour cela, on dissout le précipité, sur le filtre même, avec de l'alcool absolu bouillant, en recueillant le filtrat dans un petit ballon de 250 centimètres cubes. Cela fait, on distille tout l'alcool. On ajoute au résidu du ballon 100 centimètres cubes d'alcool à 90° (2) ; on chauffe au bain-marie jusqu'à 60° C. après avoir ajouté une goutte d'acide chlorhydrique normal, pour dissiper le léger trouble qui subsiste souvent dans le liquide ; puis on laisse refroidir et cristalliser. Au bout de trois heures on filtre ; on égoutte bien ; on fait deux ou trois lavages avec 10 centimètres cubes chaque fois d'alcool à 90° ; puis on achève le lavage avec de l'alcool à 70°. Le lavage est achevé lorsque en évaporant quelques gouttes du filtrat sur un verre de montre, elles ne laissent plus de résidu sensible.

On verse alors sur le filtre de l'alcool absolu bouillant, qui dissout les acides arachidique et lignocérinique. On reçoit le liquide filtré dans une capsule de verre tarée ; on lave le filtre à plusieurs reprises avec de l'alcool bouillant ; on fait évaporer tout l'alcool de la capsule au bain-marie ; puis on dessèche le résidu à l'étuve à 100°, jusqu'à poids constant (ce qu'on obtient en une heure) ; enfin on en établit le point de fusion en employant à cet effet le petit tube capillaire à boule.

En opérant de cette manière on arrive toujours à obtenir un mélange des acides arachidique et lignocérinique absolument purs, qui fond entre 74 et 75°5, du poids duquel il est facile de déduire tout de suite la quantité exacte d'huile d'arachide qui se trouve dans le mélange.

Pour cela il faut savoir : 1° que l'huile d'arachide contient une somme d'acides de la série $C^nH^{2n}O^n$, fondant à 74-75°5, qui varie un peu avec la qualité des graines dont elle a été extraite et avec le moyen suivant lequel l'extraction a été faite, mais qui, selon nos expériences, oscille entre 4,30 gr. et 5,40 gr. %, et que, pour la pratique courante, on peut fixer en moyenne à 4,80 gr. % ; 2° que ces acides purs qui sont insolubles dans l'alcool à 70°, à la température ordinaire, sont cependant un peu solubles dans l'alcool à 90°.

Nous verrons plus tard la démonstration de ces deux faits : ici il nous suffira d'établir que la solubilité de l'acide arachidique et de l'acide lignocérinique dans l'alcool à 90° est différente, et que pour cela les coefficients qui l'ont fait adopter doivent varier, et dépendre des quantités des dits acides purs qu'on fait cristalliser.

Nous dirons pourtant que le résultat de nos expériences nous autorise à adopter les coefficients suivants :

---

cipité, pendant la première cristallisation : mais, comme nous le démontrerons après, ce précipité ne peut pas être confondu, même à la vue, avec celui que donne l'huile d'arachide, puisque celui-ci est toujours parfaitement cristallin, tandis que celui-là a une structure amorphe, granulée, mamelonaire et opaque.

(1) En expérimentant beaucoup de mélanges d'huiles comestibles différentes, nous avons obtenu toujours par la première cristallisation des produits suffisamment purs, qui fondaient entre 71 et 73°, excepté dans les cas où l'on avait de l'huile de coton dans le mélange. L'huile de coton contient un acide solide particulier, peu soluble dans l'alcool à 90°, à la température ordinaire, qui en se précipitant avec les acides arachidique et lignocérinique, abaisse beaucoup le point de fusion du mélange. Cette exception qui fait que l'huile de coton reste jusqu'à présent inaperçue, nous oblige, en premier lieu de laver beaucoup plus longuement avec l'alcool à 70°, puis à faire une seconde cristallisation, avec laquelle on arrive toutefois, même dans ce cas particulier, à obtenir les acides solides en $C^nH^{2n}O^2$ de l'huile d'arachide absolument purs. Et comme cette seconde cristallisation, nécessaire dans ce cas, facile et brève comme elle est, apporte pourtant le grand avantage de nous conduire à avoir toujours un produit pur, qui permet une estimation vraiment exacte de l'huile d'arachide présente dans le mélange, nous l'avons en définitive adoptée pour tous les cas.

(2) Dans le cas où le précipité obtenu par la première cristallisation serait très faible on ferait la seconde avec moins d'alcool.

100 cc. d'alcool à 90° dissolvent :

	à T = 15°	à T = 17°,5	à T = 20°
1) D'une quantité d'acides, fondant à 74-75°,5, comprise entre 2,7 grammes et 0,5 grammes	0,070 gr.	0,080 gr.	0,090 gr.
2) D'une quantité comprise entre 0,47 grammes et 0,17 grammes	0,050 »	0,060 »	0,070 »
3) D'une quantité égale ou inférieure à 0,05 grammes.	0,031 »	0,040 »	0,045 »

Donc, une fois les acides purs pesés, on ajoute au poids trouvé la quantité qui aura été dissoute dans la quantité d'alcool à 90° dont on a fait usage, et on trouve ainsi la somme des dits acides contenus dans 20 grammes du mélange essayé ; laquelle somme multipliée d'abord par 5, pour la rapporter à 100 grammes d'huile, puis divisée par 0,048, nous donne, enfin, le pourcentage d'huile d'arachide contenue dans le mélange.

Par ce procédé nous sommes arrivés aisément et promptement à constater avec toute sécurité la présence de l'huile d'arachide dans un mélange, et en outre à en doser la quantité, même quand elle était présente dans une proportion n'atteignant pas 5 %, et quelle qu'ait été, d'autre part, la nature des huiles et la complexité du mélange à l'essai.

En concluant, nous pouvons donc affirmer que la méthode que nous venons d'exposer apporte le moyen sûr d'établir si une huile comestible contient ou non de l'huile de coton, de l'huile de sésame, de l'huile d'arachide, en donnant aussi pour cette dernière huile la quantité, et qu'elle nous permet d'arriver au même résultat quand les susdites huiles ne se trouvent dans le mélange qu'en proportions tout à fait réduites.

Il y a là déjà une importante extension de la méthode que nous avons proposée précédemment pour déceler l'huile de coton dans les mélanges. Mais celui qui voudra penser combien il est difficile que les différentes huiles végétales ne contiennent pas, chacune, quelque constituant particulier qui les distingue sûrement les unes des autres, comprendra aussi que notre méthode pourra facilement acquérir une extension bien plus grande encore. D'ailleurs, il n'est pas douteux que ces constituants des huiles, où qu'ils soient, doivent venir se recueillir soit avec les acides gras liquides (ce qui sera le cas plus fréquent) soit avec les acides solides. Et dans les deux cas nous aurons des produits purs, pour lesquels il sera toujours facile de trouver une réaction caractéristique, offrant un degré de sûreté absolue.

Cette méthode, par laquelle on arrive à débarrasser d'abord les huiles à essayer de tous les caractères secondaires ou accidentels et des impuretés, pour se rattacher ensuite seulement à quelques-uns des constituants constants, qu'elle sépare et recueille dans un état de pureté convenable, contribue non seulement à détruire enfin le règne des réactions empiriques, opérées directement sur les huiles, et qui pour cela sont toutes incertaines et trompeuses, mais elle contribue aussi à compléter, même à l'égard des matières grasses, un chapitre de la chimie analytique, qui tout en restant un des plus difficiles, se montre toutefois aussi rationnel et aussi clair que les autres.

Dans une autre Note nous nous proposons de démontrer que la méthode d'analyse que nous venons d'exposer permet de déterminer aussi une autre constante importante des huiles, et que la même méthode peut être appliquée avec complet succès à l'analyse des matières grasses concrètes pour lesquelles, et particulièrement pour les saindoux dont l'analyse est jusqu'à présent si controversée, elle nous donne le moyen d'arriver à un diagnostic certain.

Appendice

Sur la détermination quantitative de l'huile d'arachide.

Dans la méthode que nous venons de décrire, pour déterminer quantitativement l'huile d'arachide présente dans un mélange, nous avons eu recours à des résultats expérimentaux qui sont bien éloignés de ceux qui jusqu'à présent étaient connus et universellement acceptés. Il faut donc les expliquer et les justifier au moins sommairement, en nous réservant de les développer plus amplement dans un mémoire qui paraîtra prochainement dans les *Annali del labor. chimico centrale delle Gabelle.*

Par l'étude de beaucoup d'huiles d'arachide authentiques, soit préparées par nous-mêmes, soit du commerce, et expérimentées soit toutes seules, soit mélangées, d'une manière variée, avec les autres huiles comestibles, nous avons établi que ce qui cristallise de l'alcool à 90° n'est pas seulement de l'acide arachidique, mais bien un mélange de deux acides de la série $C^nH^{2n}O^2$; et précisément de l'acide arachidique ($C^{20}H^{40}O^2$) et de l'acide lignocérinique ($C^{24}H^{48}O^2$). Et encore, ce qui est plus important, nous sommes arrivés à établir que la somme de ces acides purs contenus dans l'huile d'arachide est bien supérieure à celle qu'on avait pu estimer avec les autres méthodes.

Nous nous proposons de développer dans une autre Note *Sur les acides gras qui composent l'huile d'arachide* la première de ces deux affirmations : ici nous nous bornerons à dire à ce propos, que nos expériences confirment les recherches de Kreiling (1), sur l'existence dans l'huile d'arachide d'un acide fondant à 81° environ, identique à l'acide lignocérinique qui avait été retiré par Hell et Hermann (2) du goudron de bois de hêtre. Déjà pendant la première cristallisation dans l'alcool à 90° des acides gras solides, tirés de l'huile d'arachide, il nous a paru évident que nous avions affaire non pas avec un, mais avec deux composés, puisqu'on voit se séparer, à mesure que la température baisse, deux formes cris-

(1) *Berlin. Bericht.*, XX, pag. 880 ; 1880.
(2) *Berlin. Bericht.*, XIII, pag. 1713 ; 188.

tallines distinctes : à savoir des aiguilles luisantes, très fines, qui se rassemblent en houppes, et des petits feuillets très minces, avec l'éclat de la nacre. En recristallisant plusieurs fois de suite le premier produit, d'abord avec de l'alcool à 90°, puis avec de l'alcool à 95 et 97°, nous sommes arrivés à avoir des produits qui fondaient à une température toujours plus haute, jusqu'à arriver à un acide cristallisé seulement en petites aiguilles se rassemblant en flocons blancs, qui fondent à 80° environ. Nous sommes donc parvenus à avoir seulement de l'acide lignocérinique.

Avec la méthode originale de Renard, et à l'aide aussi des modifications décrites par d'autres chimistes, on a obtenu, des différentes huiles d'arachide, de 4 à 5 % de ce qu'on appelait *acide arachidique*, qui a un point de fusion compris entre 69°5 et 72°. Avec notre méthode, par contre, nous obtenons de 4,3 à 5,4 % d'un mélange des acides arachidique et lignocérinique, qui fondent entre 74° et 75°5, et que nous trouvons correspondre, effectivement, à une quantité des mêmes acides impurs comprise entre 5,3 et 6,7 %, ayant un point de fusion entre 70° et 71°.

La cause de cette différence dans les résultats est double. Elle provient, d'abord, du fait que les autres méthodes, dans leur marche, comprennent de notables causes de pertes: et ensuite, du fait que les coefficients de solubilité établis par Renard sont inférieurs à la réalité. Renard affirmait, en effet, que 100 centimètres cubes d'alcool à 90° dissolvent : à 15° de température 0,022 gr. et à 25° 0,045 gr. d'acide arachidique; et il appliquait (et d'après lui tout le monde a appliqué), par conséquent, ces coefficients de solubilité pour calculer l'acide arachidique, que l'on obtient suivant les susdites méthodes, fondant entre 69°5 et 72°.

Or, une copieuse série d'expériences nous a démontré qu'on ne peut pas avoir un coefficient de solubilité unique, pour une même température; parce qu'il cristallise toujours de l'alcool non pas un acide seulement, comme on le croyait, mais un mélange de deux acides, qui ont une solubilité différente; à tel point que leurs mélanges nous présentent un coefficient de solubilité d'autant plus faible que plus petite est la quantité que l'on fait cristalliser. Toutefois, dans aucun cas, en pratique, on ne vérifie des coefficients de solubilité aussi bas que ceux fixés par Renard, même là où la quantité des acides arachidique et lignocérinique purs qui ont cristallisé correspondent à celles que l'on peut retrouver en opérant avec des mélanges ne contenant pas plus de 5 % d'huile d'arachide.

Tout cela ressort évidemment du tableau suivant, où nous consignons les coefficients de solubilité que nous avons trouvés.

Solubilité des acides gras, qui fondent a 74-74°,5, dans 100 cc. d'alcool a 90° (1)

Quantité d'acides gras employée	Point de fusion	à T = 15°	à T = 17°,5	à T = 20°	
2,7000 gr.	74°,3-74°,5	0,0729	0,0820	0,0910	La quantité d'acides arachidique et lignocerinique qu'on a prise correspond à plus de 20 grammes d'huile d'arachide.
1,5609 »	75°,1-75°,5	0,0715	0,0801	0,0922	
1,2506 »	74°,8-75°,5	0,0730	0,0811	0,0902	
1,0000 »	74°,3-74°,5	0,0688	0,0866	0,0914	Quantité d'acides correspondant à 20 grammes environ d'huile d'arachide.
0,9604 »	74°,0-74°,6	0,0680	0,0869	0,0918	
0,5503 »	74°,0-74°,6	0,0650	0,0806	0,0879	Quantité correspondant à 20 gr environ de mélange à 50 % d'huile d'arachide.
0,5008 »	74°,0-74°,6	0,0623	0,0799	0,0844	
0,3895 »	74°,4-75°,5	0,0602	0,0673	0,0740	Correspondant à 20 grammes de mélange à 40 % d'huile d'arachide.
0,2615 »	74°,0-75°,0	0,0539	0,0610	0,0686	Correspondant à 20 grammes de mélange à 27 % d'huile d'arachide.
0,1690 »	74°,0-75°,0	0,0447	0,0544	0,0662	Correspondant à 20 grammes de mélange à 18 % d'huile d'arachide.
0,1065 »	74°,0-75°,0	0,0343	0,0402	0,0472	Correspondant à 20 grammes de mélange à 11 % d'huile d'arachide.
0,0504 »	74°,4-75°,5	0,0301	0,0398	»	Correspondant à 20 grammes de mélange à 5 % d'huile d'arachide.
0,0505 »	74°,2-74°,6	0,0314	0,0410	»	

(1) La décroissance continue du coefficient de solubilité, que nous montre le tableau suivant, dérive vraisemblablement de ce que la solution alcoolique n'est pas saturée des deux acides gras. Je n'ai pas pu étudier ici les substances qui, après avoir passé en solution, y cristallisent, et qu'on appelle les *Bodenkorpers*, ce qui aurait éclairci le problème intéressant qui découle de cette expérience. Il est cependant dans mes intentions de faire bientôt cette recherche et d'étudier à cet effet un mélange expérimental.

D'où l'on peut déduire, pour les besoins de la pratique, les coefficients de solubilité moyens que nous avons précédemment indiqués, dans la méthode générale.

En appliquant ces mêmes coefficients aux résultats analytiques que nous avons obtenus en opérant avec des huiles d'arachide de différentes provenances et diversement extraites, nous avons trouvé que le contenu de ces huiles en acides arachidique et lignocérinique, ayant leur point de fusion compris entre 74° et 75°5, oscillait entre 4,3 et 5,4 %, et qu'on pouvait donc fixer, comme contenu moyen pour les huiles d'arachide qu'on trouve sur le marché, celui de 4,80 %.

Voici maintenant le contenu en acides arachidique et lignocérinique de quelques-unes de ces huiles :

1. Huile extraite d'arachide décortiquée, de Buenos-Ayres (avec pression, faite à 45-50°) : trouvé 5,24 grammes % d'acides susdits à point de fusion . . . . = 74°,4-74°,7 ;
2. Huile extraite d'arachides décortiquées, de Buenos-Ayres (avec l'éther) : trouvé 4,92 grammes % d'acides à point de fusion . . . . = 74°,2-74°,8 ;
3. Huile Rufisque (première pression, à froid) : trouvé 4,31 grammes % d'acides à point de fusion . . . . = 74°,2-74°,6 ;
4. Huile Rufisque (deuxième pression, à 45-50°) : trouvé 4,55 grammes % d'acides à point de fusion . . . . = 74°,4-75°,2 ;
5. Huile Gambie extra (première pression) : trouvé 4,59 grammes % d'acides à point de fusion . . . . = 74°,5-75°,1 ;
6. Huile du marché (de provenance française) : trouvé 5,33 grammes % d'acides à point de fusion . . . . = 74°,1-74°,4 ;
7. Huile du marché (de provenance espagnole) : trouvé 5,40 grammes % d'acides à point de fusion . . . . = 74°,3-75°,5.

Nous donnons, enfin, dans un dernier tableau, toute une série de déterminations que nous avons faites avec des mélanges d'huile d'olive avec la susdite huile d'arachide du commerce, de provenance française, qui contient 5,33 % en acides arachidique et lignocérinique à point de fusion 74°1-74°,3 pour résumer les résultats qu'on obtient avec notre méthode, et pour mettre, en même temps, en relief à quel point de sensibilité et d'exactitude elle permet d'arriver.

Huile expérimentée	Température à laquelle débute la précipitation dans 100 cc. d'alcool à 90°	Quantité d'alcool à 90° employée	Acides arachidique et lignocérinique					Huile d'arachide correspondant aux résultats obtenus
			gram. restés dissous dans l'alcool à 90° employé	grammes pesés	Totale grammes trouvés — pour 20 gram. d'huile	Totale grammes trouvés — pour 100 gram. d'huile	Point de fusion	
1. Huile d'arachide pure = 100 %	37°,7	260 cc. à T = 15° = 0,0688 %	0,1768	0,8894	1,0662	5,3300	74°,1-74°,3	environ 100 %
2. » d'arachide 60 % . . . » d'olive 40 %	31°,8	150 cc. à T = 17°,5 = 0,08 %	0,1200	0,5231	0,6431	3,2155	74°,0-74°,6	60 »
3. » d'arachide 50 % . . . » d'olive 50 %	29°,0	250 cc. à T = 15° = 0,06 %	0,1500	0,3931	0,5431	2,7155	74°,2-74°,6	51 »
4. » d'arachide 40 % . . . » d'olive 60 %	25°,5	280 cc. à T = 16° = 0,06 %	0,1500	0,2770	0,4279	2,1395	74°,5-75°,1	40 »
5. » d'arachide 30 % . . . » d'olive 70 %	23°,2	260 cc. à T = 15° = 0,05 %	0,1300	0,2056	0,3356	1,6780	74°,1-74°,6	31 »
6. » d'arachide 20 % . . . » d'olive 80 %	21°,0	250 cc. à T = 15° = 0,026 %	0,1150	0,1260	0,2410	1,2050	73°,9-74°,4	22 »
7. » d'arachide 10 % . . . » d'olive 90 %	18°,8	220 cc. à T = 15° = 0,031 %	0,0682	0,0512	0,1196	0,5980	74°,4-74°,6	11 »
8. » d'arachide 5 %. . . . » d'olive	16°,7	150 cc. à T = 15° = 0,03 %	0,0434	0,0241	0,0675	0,3375	73°,3-73°,5	5,7 »

Nous avons obtenu les mêmes résultats avec des mélanges où l'huile d'olive était remplacée par des huiles de sésame, de maïs, de colza, de coton. Nous pouvons donc dire, ce que du reste ressort évidemment de notre dernier tableau, que la méthode que nous recommandons permet aussi une exacte estimation de l'huile d'arachide existant dans un mélange quelconque d'huiles comestibles. Et à l'égard de la sensibilité de notre méthode, nous pouvons dire que par elle, appliquée de la manière que nous avons décrite, on parvient à doser avec toute sûreté jusqu'à 10 % d'huile d'arachide ajoutée à un mélange, et avec une très grande approximation jusque dans un mélange qu'il n'en tient que 5 % seulement. Cependant, quand la première cristallisation dans l'alcool à 90° sera très petite, on pourra accroître encore un peu plus la sensibilité de la méthode, en redistillant l'alcool ajouté, et en faisant les cristallisations avec une plus petite quantité du même alcool.

Recherche de l'huile de sésame dans le beurre et la margarine en présence de matières colorantes artificielles.

Par **M. C. S. Neufeld.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, 1898, p. 156.)

La méthode officiellement adoptée le 28 août 1897, en Allemagne, pour la recherche de l'huile de sésame dans le beurre et la margarine a provoqué de nombreuses critiques de la part des spécialistes. On a notamment relevé le fait que les employés de police chargés, d'après le nouveau règlement, de faire les essais préliminaires, manquent nécessairement de l'adresse manuelle nécessaire pour exécuter les opérations prescrites par ce règlement. Ainsi, l'entonnoir à robinet cylindrique dont l'emploi est prescrit est un appareil qui n'est pas bien maniable même pour un chimiste expérimenté, et de plus, il présente l'inconvénient de ne pas pouvoir être chauffé avec son contenu. Or, l'échauffement est nécessaire lorsque la margarine contient des matières colorantes qui colorent en rouge l'acide chlorhydrique concentré. Le dispositif suivant proposé par l'auteur supprime tous les inconvénients signalés.

L'appareil se compose d'une forte éprouvette graduée à 5, 10, 15 et 20 centimètres cubes, et munie d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. L'un livre passage à un tube coudé à angle aigu et fonctionnant comme siphon. La branche intérieure de ce siphon est étirée en pointe et descend jusqu'au fond de l'éprouvette. L'autre trou est fermé par une petite baguette de verre.

20
15
10
5

Pour essayer la margarine, on introduit dans l'éprouvette, conformément au règlement officiel, 10 centimètres cubes du produit fondu et clair, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1,25 de densité, on ferme l'éprouvette par un bouchon ordinaire et on agite pendant une demi-minute. Si, par suite de la présence de couleurs azoïques, l'acide chlorhydrique se colore en rouge, on place l'éprouvette au bain-marie à 60° et on laisse reposer. On remplace ensuite le bouchon ordinaire par le bouchon portant le siphon, et on chauffe de nouveau au bain-marie. Pour empêcher la graisse de monter dans le siphon, pendant que celui-ci est introduit dans l'éprouvette, on ferme le bout extérieur de celui-ci avec le doigt. En se dilatant, l'air renfermé dans l'éprouvette fait monter l'acide chlorhydrique dans le siphon. Dès que le niveau de l'acide dans la branche extérieure du siphon est descendu au-dessous de celui du liquide dans l'éprouvette, on retire la baguette de verre qui ferme le second trou du bouchon, et on laisse écouler l'acide chlorhydrique. On ajoute de nouveau 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on agite et on procède comme la première fois. On répète l'opération jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique sorte tout à fait incolore. Dès que ce point est atteint, on enlève l'acide chlorhydrique et la moitié de la margarine fondue, et dans les 5 centimètres cubes restants on recherche l'huile de sésame comme à l'ordinaire.

Le dispositif adopté par l'auteur permet d'opérer les deux essais dans le même vase, et de maintenir toujours la margarine à l'état fondu. En outre, il a sur l'entonnoir à robinet cylindrique l'avantage d'être peu coûteux et facile à manier.

Réaction très sensible destinée à reconnaître la présence d'une matière colorante azoïque jaune employée dans la coloration des graisses, beurres, etc.

Par **M. Joseph F. Geisler.**

(*Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 110.)

Les lois qui régissent dans plusieurs pays la vente des matières alimentaires, défendent l'introduction d'une matière colorante dans l'oléo-margarine. Comme il se présente souvent que la seule infraction à ces lois d'hygiène que nous venons de rappeler est précisément, pour l'oléo-margarine, la présence d'une matière colorante artificielle, il était à souhaiter que l'on pût trouver un moyen simple de découvrir cette fraude.

Les industriels qui s'occupent de la clarification et de la décoloration des huiles et graisses connaissent bien l'utilité de la terre à foulon comme précipitant de la matière colorante de ces corps gras. En général, la réaction se passe sans qu'il y ait changement notable de teinte. Puisque les manuels et les ouvrages actuels de chimie ne mentionnent pas jusqu'à présent (du moins à la connaissance de l'auteur), la coloration rose ou rouge que fournissent avec la terre à foulon certains colorants azoïques jaunes, il a paru intéressant à M. J. F. Geisler d'essayer la possibilité d'employer ce réactif à la recherche, dans les matières grasses à examiner, de ces colorants, ou du moins de l'un d'eux.

Ces derniers sont maintenant employés sur une grande échelle dans la coloration des beurres, et remplacent presque complètement la gaude et le rocou.

En analysant un échantillon de beurre de teinte rougeâtre destiné à l'exportation, l'attention de l'auteur fut attirée sur la grande quantité de matière colorante qui avait dû être employée, et sur l'intense coloration violet rouge qui apparut en traitant l'échantillon par la terre à foulon dans le but de la clarifier. Cette coloration était d'autant plus intense, variant du rose au violet rouge foncé, que la quantité de terre à foulon était plus considérable. Le colorant qui fournissait cette réaction si particulière se

trouvait, en même temps, complètement précipité. Après extraction au pétrole pour enlever la matière grasse, on retrouva la terre à foulon colorée en rouge violet foncé. Au contact de l'alcool, celle-ci se décolora immédiatement ; mais une fois l'alcool évaporé, la couleur réapparut. Au contraire, en faisant bouillir ensemble la terre à foulon et l'alcool, toute la matière colorante entra en solution ; celle-ci est jaune. L'évaporation de l'alcool fournit enfin le colorant.

Dans l'échantillon examiné, la matière colorante se trouvait complètement insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau chaude, dont elle se reprécipite par le refroidissement. L'acide sulfurique concentré la dissout en jaune, et en additionnant d'eau, il se développe une coloration d'un rose foncé allant jusqu'au rouge. Les acides minéraux concentrés produisent également une teinte violette, variant jusqu'au rose. Cette dernière réaction est bien connue, l'emploi du méthylorange dans l'acidimétrie étant fort répandu. Cependant le véritable méthylorange dont les analystes se servent comme indicateur, ne donne aucune réaction avec la terre à foulon et, de plus, il n'est pas soluble dans les matières grasses. Il est certain, d'autre part, que les réactions que nous venons d'indiquer, d'autres encore, ne laissent aucun doute sur le caractère azoïque de la matière qui sert comme colorant du beurre. On peut ajouter aussi que cette matière est un produit *commercial* et, de plus, qu'elle est soluble dans les corps gras.

En se servant de terre à foulon pour examiner nombre d'échantillons de beurres et d'oléo-margarines, la réaction se produisit très fréquemment, même lorsque la matière à examiner était faiblement colorée.

Dans certaines localités, l'oléo-margarine est vendue avec cette garantie que « deux onces de colorant ont été employées par tonne » et que cette quantité « est trop faible pour pouvoir être décelée. » Il était intéressant, dès lors, de déterminer la limite de sensibilité de la réaction, et la quantité de matière colorante présente dans des échantillons commerciaux de teinte moyenne. Dans ce but, on composa plusieurs mélanges de saindoux pur, avec des quantités variables de colorant azoïque. Ces mélanges furent les suivants :

						Rapport
A.	100	milligrammes de colorant	par	kilogramme	de saindoux	$\frac{1}{10.000}$
B.	50	»	»	»	»	$\frac{1}{20.000}$
C.	10	»	»	»	»	$\frac{1}{100.000}$
D.	1	»	»	»	»	$\frac{1}{1.000.000}$

Traités par la terre à foulon :

A donna une coloration violet-rouge foncé.
B donna une coloration violet-rouge foncé.
C donna une coloration rose foncé.
D donna une coloration rose.

Dans le dernier cas, un demi-gramme de l'échantillon, étendu sur une plaque de porcelaine blanche, montra, après addition de terre à foulon, une forte coloration rose sur laquelle il n'y avait pas à se tromper. En additionnant de la terre à foulon à l'échantillon D, dissous dans le pétrole, la coloration rose apparut sous la forme d'un anneau bien distinct à la partie supérieure du dépôt : la réaction est, par conséquent, fort sensible.

Plusieurs essais montrèrent qu'une quantité aussi minime que 0,02 mg du mélange A (2/100 de 1 milligramme) donne encore la réaction colorée bien perceptible à l'œil nu ; sous le microscope, celle-ci est encore visible alors que l'on n'emploie que la centième partie de 0,02 mg. Ainsi donc, la quantité de matière colorante présente, possible à déceler dans les dernières conditions d'expérience que l'on vient de décrire, n'est que 1/200 000 000 de 0,1 mg. L'application de cette réaction dans les conditions ordinaires est donc bien définie. L'emploi d'une quantité aussi faible que 2 onces de colorant par tonne, fournit une oléo-margarine très colorée, tandis que les 10/625 de cette quantité par tonne ne communique au produit qu'une teinte jaune à peine perceptible ; malgré cela, la terre à foulon permet de déceler facilement, dans ce dernier cas, la fraude commise. Dans le commerce, la matière azoïque dont on se sert pour colorer les matières grasses est employée conjointement avec une variété d'orangé. Cet orangé ne donne pas de réaction avec la terre à foulon.

Pratiquement, l'essai d'une matière grasse se fait rapidement en étendant celle-ci, une fois clarifiée, sur une assiette en porcelaine ; on ajoute une pincée de terre à foulon, on mélange bien et on observe s'il se produit un changement de couleur. Une coloration rose variant jusqu'au violet rouge apparaîtra en peu d'instants, s'il existe dans l'échantillon une quantité un peu considérable du colorant en question. Si l'on a opéré dans un tube à essais, il est facile de conserver et de présenter celui-ci comme pièce à conviction en cas d'expertise légale. Enfin, la réaction colorée que produit la terre à foulon peut servir, non seulement à déceler la présence d'un colorant azoïque dans les matières grasses, mais encore à différencier celui-ci d'autres matières colorantes azoïques.

Ajoutons en terminant que ces produits ne paraissent pas nuisibles à la santé, surtout employés en aussi petites quantités (1).

(1) Il est regrettable que l'auteur ne puisse nous renseigner sur la nature et la composition du colorant azoïque employé. (*Note du traducteur*).

Recherche de l'huile de sésame dans la margarine et le beurre [1], par M. P. Soltsien (*Pharm. Zeit.*, XLII, p. 837.)

En employant le furfurol et l'acide chlorhydrique, ou bien encore la solution alcoolique de furfurol et d'acide chlorhydrique telle qu'elle est adoptée officiellement en Allemagne, on observe une coloration rouge, qui se forme lentement à froid, mais rapidement à chaud. Cette coloration est très analogue à celle que détermine la présence d'une trace d'huile de sésame. Elle n'en diffère que par deux points :

1° Elle se forme plus lentement ;

2° Elle passe à une teinte analogue à celle du permanganate, puis à une teinte bleutée assez stable.

Sur le rancissement des graisses, par M. J. A. Mjöen (*Forschungs Ber.*, 1897, p. 195).

Les expériences de l'auteur confirment les données actuelles sur les causes de rancissement des matières grasses. Ce rancissement est dû à l'action de l'air et de la lumière, qui se traduit par une oxydation de la substance. Il y a mise en liberté d'acides gras libres et diminution de l'indice d'iode.

Toutefois, contrairement à l'opinion de Ritsert (*Natur. Wochenschr.*, V, 136), l'auteur pense que la lumière, tout en jouant un rôle considérable, n'est pas le facteur essentiel du processus de décomposition. Et il base son opinion sur ce fait que les graisses peuvent s'oxyder dans un courant d'air seulement à l'abri de la lumière. Il y a d'ailleurs une différence essentielle entre les effets produits par l'air seul et ceux produits par l'action simultanée de l'air et de la lumière.

Par exemple, un échantillon de beurre ayant un indice d'acidité de 1,2 et un indice d'iode de 32,7, a été exposé à la lumière solaire pendant trois jours. Au bout de ce temps, il avait un indice d'acidité de 10,7 et un indice d'iode de 30,9. Or, pour obtenir le même indice d'acidité sans l'action de la lumière, il a fallu soumettre ce beurre à l'action d'un courant d'air pendant cinq semaines à la température de 60° C. Dans ces conditions, l'indice d'iode était tombé à 19,8.

L'aspect du beurre variait également suivant le traitement. L'échantillon exposé à la lumière avait pris une teinte jaune foncé. L'échantillon soumis à l'action du courant d'air avait gardé sa couleur primitive pendant trois semaines, puis était devenu brusquement d'un blanc de neige. Cette transformation peut être attribuable à des enzymes analogues à celles qui déterminent l'altération des fruits fraîchement coupés, et auxquelles Weigert a donné le nom d'oxydases.

L'huile de foie de morue s'est comportée comme le beurre. Soumise à l'action d'un courant d'air, elle a ranci au bout de quelques semaines, et elle a perdu sa fluidité. Par contre, dans les mêmes conditions, l'huile d'olive n'accuse aucun signe d'altération au bout de 28 semaines.

L'auteur croit avoir prouvé d'une façon certaine que les bactéries sont sans action sur les graisses fraîches ; mais il n'en conclut pas que ces bactéries soient sans action ultérieure lorque la décomposition est commencée.

Analyse des graisses d'os, par MM. A. A. Shukoff et P. J. Schestakoff (*Chem. Rev. Fett-u. Harz-Ind.*, V [1], p. 5 ; [2], p. 21.)

I. *Humidité.* — Suivant les méthodes adoptées, la température de dessiccation varie de 100 à 130° C. ; mais si l'on approche de cette dernière limite, les résultats risquent d'être trop élevés par suite de la présence de corps volatils. Il est donc préférable de fixer la température de dessiccation à 100-110° C. Quant à la durée de la dessiccation, elle est extrêmement variable. Si une perte de 1 à 2 milligrammes par heure est considérée comme une constance de poids suffisante, la durée de la dessiccation sera de 3 à 4 heures pour 0,5 gr. de substance, dans le cas des suifs de bonne qualité. Mais, pour les graisses d'os qui contiennent de la chaux, il faut compter au moins 24 heures avant d'arriver à un poids constant.

Toujours en ce qui concerne les graisses d'os, les auteurs ont pu constater que la méthode de Tate fournit des résultats trop faibles.

Si la graisse ne contient pas de chaux, on pourra en hâter la dessiccation par chauffage dans un courant d'acide carbonique.

II. *Matières étrangères.* — Ces matières étrangères comprennent les impuretés (organiques), le sable, le phosphate de chaux et les savons calcaires. Ces derniers sont plus ou moins solubles dans les solvants usuels ; mais cette solubilité est toujours irrégulière et dépend du réactif employé, de la température, de la durée de l'épuisement et de la teneur en eau de la substance analysée. Au début, la dissolution est complète ; mais par repos, une partie des matières dissoutes se reprécipite, et cette reprécipitation est d'autant plus complète que le repos est plus prolongé, et que la substance contient plus d'eau. Si l'on emploie comme solvant l'éther de pétrole bouillant à 85° C., et si la graisse est parfaitement desséchée, la presque totalité des savons calcaires restent en solution. Ces savons calcaires peuvent être considérés ou non comme substances étrangères suivant leur proportion, et suivant les usages auxquels on destine la graisse. Toutefois, on peut à coup sûr les considérer comme nuisibles dans la fabrication des savons mous par la méthode directe.

III. *Cendres.* — Les cendres doivent être dosées par combustion complète de la substance primitive, et non sur le résidu de l'extrait. Ces cendres sont principalement constituées par de la chaux et du carbonate de chaux. Ce dernier provenant presque uniquement des savons calcaires, la chaux caustique peut être déterminée par un simple titrage de ces savons, en adoptant 260 comme poids moléculaire des acides gras combinés.

Le dosage du sable et du phosphate de chaux exigerait une analyse complète des cendres que l'on pratique rarement.

---

(1) Cf. *Monit. scient.*, avril 1898, p. 305.

IV. *Détermination directe de la graisse proprement dite.* — Cette caractéristique est souvent déterminée simplement par différence, ce qui conduit à des résultats absolument erronés. Voici la méthode indiquée par les auteurs :

On chauffe pendant une heure 10 grammes de graisse avec 3 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, en agitant le mélange fréquemment, de manière à décomposer tous les savons calcaires. On dissout ensuite la graisse par agitation avec 40 centimètres cubes d'éther de pétrole léger. La solution éthérée est décantée et filtrée. On lave le résidu et la liqueur acide avec de l'éther de pétrole que l'on réunit au premier liquide d'extraction. On distille le tout et l'on sèche le résidu à 100-110° C. dans un courant d'acide carbonique. Les matières étrangères sont dosées en chassant le résidu de l'extraction sur le même filtre et le pesant après dessiccation.

V. *Matières insaponifiables.* — Les résultats diffèrent suivant que l'on adopte la méthode d'Allen et Thomson ou celle de Morawsky et Demsky. Dans cette dernière, l'extraction de la cholestérine est incomplète. Dans l'un et l'autre cas, la matière insaponifiable a une réaction acide par suite de la présence des savons acides qui ont passé dans l'extrait. Comme ces savons acides sont solubles dans le benzène et l'éther de pétrole, la matière insaponifiable doit être neutralisée par la soude caustique avant d'être traitée par ces solvants. Pour remédier aux inconvénients des deux méthodes citées plus haut, les auteurs proposent la modification suivante :

On évapore à sec 5 grammes de la graisse avec 25 centimètres cubes d'une solution alcoolique de soude caustique à 8 %. On reprend par 80 centimètres cubes d'eau, et l'on épuise trois fois par 80 centimètres cubes d'éther dans un entonnoir à décantation. On ajoute au besoin un peu d'alcool pour séparer les deux couches. L'extrait est concentré, le résidu est rendu alcalin par la soude caustique normale, puis dissous dans l'éther de pétrole. La solution filtrée abandonne par évaporation un résidu insaponifiable absolument exempt de cendres.

VI. *Point de solidification des acides gras.* — On le détermine par la méthode de Dalican.

Méthodes uniformes d'analyse des corps gras, par M. F. Ulzer. (*Chem. Rev. Fett. u. Harz. Ind.*, IV, [22], 299-301).

Indice d'acidité. — En raison des variations que présente l'indice d'acide suivant la nature des corps gras analysés, il est impossible de fixer *a priori* le poids de la prise d'essai. Ce poids sera pris par approximation, en raison inverse de la valeur de l'indice d'acidité. En général, on opérera sur 5 à 10 grammes. On dissout la graisse dans l'éther, on ajoute un égal volume d'alcool, et l'on titre avec une solution aqueuse ou alcoolique de soude demi-normale (ou décinormale si l'indice est faible), en présence de phénolphtaléine. Si l'indice d'acidité est très faible, on opère sur 20 à 30 grammes d'échantillon ; on ajoute 100 centimètres cubes d'alcool bien neutre, on agite avec soin et l'on titre à la soude demi-normale.

Indice de saponification. — En préparant la potasse alcoolique, il faut suivre les indications de Henriques et faire bouillir la potasse pulvérisée avec de l'alcool à 95 % au réfrigérant à reflux. Si l'on fait usage d'alcool dilué, les résultats manquent de concordance.

Il y a deux modes de saponification :

1. *Saponification chaude.* — On traite 2 grammes à 2,5 gr. de substance par 25 centimètres cubes de potasse demi-normale et 25 centimètres cubes d'alcool. On fait bouillir pendant une demi-heure au réfrigérant à reflux, et l'on titre l'excès d'alcali à l'acide chlorhydrique demi-normal.

Dans le cas des cires, il faut ajouter 10 centimètres cubes d'éther de pétrole bouillant à 100°C.

2. *Saponification froide.* — Il y a deux cas à considérer :

a) Graisses neutres. — On dissout 3 à 4 grammes de substance dans 25 centimètres cubes d'éther de pétrole froid, on ajoute 25 centimètres cubes de solution de soude demi-normale, on agite bien, abandonne au repos pendant douze heures à la température ordinaire et titre comme dans le cas précédent.

b) Cires. — On emploie l'éther de pétrole chaud ; on ajoute immédiatement la lessive de soude, on chauffe pour compléter la dissolution, et l'on abandonne au repos pendant vingt-quatre heures. Finalement on titre à l'acide chlorhydrique demi-normal en ayant soin de chauffer le liquide à plusieurs reprises pendant le titrage. L'éther de pétrole employé ne doit pas bouillir au-dessous de 100°C.

Indice d'iode. — On obtient de bons résultats aussi bien avec le réactif de Hübl qu'avec celui de Waller. Si l'on fait en sorte que l'excès d'iode soit maintenu au double de la quantité d'iode absorbée, la durée de la réaction ne dépasse pas six heures. La solution d'iode, qui doit être préparée quarante-huit heures avant son emploi, peut être utilisée tant que 25 centimètres cubes de cette solution exigent au moins 35 centimètres cubes d'hyposulfite décinormal pour leur saturation.

Pour les huiles siccatives et les huiles de poissons on opère sur 0,1 à 0,2 gr. ; pour les huiles non siccatives sur 0,2 à 0,25 gr. ; pour les graisses de suif sur 0,5 gr., et pour les huiles de palme ou de noix de coco sur 1 gramme environ. On dissout la substance dans 15 centimètres cubes de chloroforme pur, on ajoute 25 centimètres cubes de solution d'iode et l'on abandonne au repos pendant six heures. Pour le titrage on emploie 25 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium à 10 %.

Si l'on a un grand nombre de déterminations à faire, il est préférable, avant de commencer les titrages en retour, de déterminer par une mesure supplémentaire si le titre de la liqueur a varié, et de quelle quantité. On tiendra compte de cette variation dans le calcul des résultats.

Les conditions de l'essai sont exactement les mêmes pour le réactif de Hübl et celui de Waller.

ALCOOL. — FERMENTATION

L'alcool artificiel.

Par **M. P. Fritzche.**

(*Die Chemische Industrie*, 1897, p. 266).

Déjà en 1825 et 1826, Faraday et Hennel avaient montré que l'éthylène, traité par l'acide sulfurique concentré, donne naissance à l'acide sulfoéthylique. En 1828, Hennel (1) avait démontré que l'acide sulfoéthylique, bouilli avec de l'eau, se dédouble en alcool et acide sulfurique, et Berthelot (2) avait prouvé, en 1855, que l'alcool synthétique ainsi obtenu est identique à l'alcool de fermentation.

La question de la production d'alcool artificiel n'a pas fait, depuis cette époque, de bien grands progrès, et il m'a paru intéressant d'examiner les chances que présente cette fabrication aujourd'hui. Les gaz des fours à coke constituent actuellement des sources nombreuses dont on peut, sans aucun inconvénient, retirer l'éthylène. Il existe en Allemagne quinze établissements dans lesquels les gaz, avant de servir au chauffage des fours, sont débarrassés du benzol qu'ils renferment, et ce sont précisément ces gaz qui entrent en ligne de compte au point de vue de la fabrication d'alcool artificiel. Mais, de même que pour le gaz d'éclairage, on n'est pas encore parvenu à déterminer avec certitude la quantité d'éthylène que renferment les gaz des fours à coke. Les produits que j'ai examinés contenaient des proportions variables d'éthylène, oscillant entre 1 et 1,8 % en volume. Cette teneur permettrait certainement la production de grandes quantités d'alcool, si l'on réussissait à obtenir une absorption facile et complète.

Mais cette absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique, à froid, laisse beaucoup à désirer, surtout sous le rapport de la vitesse.

Pour élucider la question de la vitesse d'absorption, j'ai fait une série d'essais que je vais décrire brièvement.

L'appareil qui m'a servi se composait essentiellement d'une pipette dont la partie supérieure a été soudée à un tube capillaire muni d'un robinet en verre. Cette pipette, parfaitement sèche, a été chargée d'éthylène par le tube capillaire et plongée dans un tube rempli d'acide sulfurique, de telle manière que le fond seul était en contact avec l'acide. Au moyen d'un petit brûleur je portais alors l'acide sulfurique à la température voulue et, celle-ci atteinte et devenue permanente, j'enfonçais la pipette jusqu'à la naissance du tube capillaire.

Les essais consignés dans le tableau I ont été faits avec de l'acide sulfurique à 95 %.

TABLEAU I

N°	Heure	Volume de gaz dans le petit tube cc.	Volume de gaz absorbé cc.	Température degrés
I	10	4,00		12,5
	12²⁵	3,45	0,55	12,5
	2²⁵	3,10	0,35	12,5
	3²⁵	2,92	0,18	12,5
II	11⁵³	4,00		100
	11⁵⁸	—	0,63	—
	12³	3,37	0,32	101
	12⁸	3,05	0,30	99
	12¹³	2,75	0,28	102
	12¹⁸	2,47		103
III	3³⁰	4,0		113
	3³⁵	3,5	0,5	110
	3⁴⁰	3,1	0,4	110
	3⁴⁵	2,7	0,4	112
	3⁵⁰	2,3	0,4	111
	3⁵⁵	1,9	0,4	110
	4	1,52	0,38	110
	4⁵	1,20	0,32	110
	4¹⁰	0,85	0,35	110
	4¹⁵	0,52	0,33	110
	4²⁰	0,25	0,27	110
	4²⁵	0	0,25	110
IV	12¹⁵	4,0		130
	12²⁰	2,9	1,1	128
	12²⁵	2,1	0,8	128
	12³⁰	1,4	0,7	127,5
	12³⁵	0,7	0,7	131
	12⁴⁰	0,2	0,5	131
V	11²⁴	3,5		141
	11²⁹	2,3	1,2	140
	11³⁴	1,3	1,0	140
	11³⁹	0,55	0,95	140
	11⁴⁴	0,12	0,43	140

(1) *Philos. Trans.* 1828, p. 365. — (2) *Comptes rendus*, vol. XL, p. 102.

Pour les essais dont les résultats sont réunis dans le tableau II, je me suis servi d'acide sulfoéthylique obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le gaz d'éclairage. L'acide sulfoéthylique a été amené au degré de dilution voulu par addition d'acide sulfurique concentré.

TABLEAU II

N°	Richesse alcoolique du mélange °/₀	Heure	Volume de gaz cc.	Gaz absorbé cc.	Température degrés
VI	4.08	10^{26}	4,0		110
		10^{36}	3,4	0,6	110
		10^{47}	2,8	0,6	110
		10^{56}	2,3	0.5	111
		11^{7}	1,8	0,5	112
		11^{17}	1,4	0,4	106
		11^{27}	1,05	0,35	110
		11^{36}	0,75	0.30	112
		11^{46}	0,45	0,30	112
		11^{56}	0,15	0.30	112
VII	8,16	5^{13}	4,00		110
		5^{23}	3,55	0,45	110
		5^{33}	3.15	0.40	111
		5^{43}	2,75	0,40	111
		5^{53}	2,35	0.40	111
		6^{3}	1,95	0,40	110
		6^{13}	1,65	0,30	109
		6^{23}	1,35	0,30	110
VIII	12,24	3^{25}	4,00		110
		3^{45}	3,65	0.35	113
		4^{05}	3,35	0,30	110
		4^{25}	3,10	0.25	112
		4^{45}	2,9	0,2	108
		5^{05}	2,7	0,2	113
		5^{25}	2,6	0.1	111
		5^{45}	2,5	0,1	110

Pour pouvoir tirer une conclusion de ces essais, en d'autres termes, pour pouvoir calculer la vitesse d'absorption, il faut connaître la surface active de l'acide. Elle avait, dans le petit tube, la forme d'une calotte sphérique de 2 millimètres de hauteur et de 5 millimètres de rayon ; la surface était, par conséquent de 62,8 millimètres carrés. Une petite erreur résulte de la surpression ; il y a donc lieu de faire une correction.

L'essai I a été fait à la température ambiante, l'éthylène étant un peu plus chaud que l'acide : aussi l'absorption paraît-elle trop forte au commencement. Si l'on considère l'absorption qui a eu lieu entre 12^{25} et 3^{25}, on voit que, durant cette période, 0,53 cc. d'éthylène ont été absorbés. La surpression moyenne était de 12,5 cc. d'eau ou de 9,2 mm. de mercure, et comme la pression barométrique était de 748 millimètres, l'absorption a eu lieu à une pression moyenne de 757 mm. Ainsi donc, 62,8 mm. carrés d'acide sulfurique ont absorbé, à la température de 15°C. et sous une pression de 760 mm. 0,53 cc. dans l'espace de trois heures, d'où il résulte qu'un mètre carré absorbera, dans les mêmes conditions, 47 centimètres cubes par minute.

Dans l'essai II, un mètre carré absorbe 742 centimètres cubes par minute ; la quantité absorbée est de 1067 centimètres cubes par mètre carré et par minute pour l'essai III.

Dans les essais suivants on peut voir clairement l'irrégularité de l'absorption. Considérant les dix premières minutes, on constate que l'absorption est de 2134 cc. à 130° par mètre carré et par minute pour l'essai IV, et de 2504 cc. à 140°. pour l'essai V.

L'essai VI, fait avec l'acide sulfoéthylique à 4,08 °/₀ d'alcool, montre un pouvoir d'absorption de 700 centimètres cubes par mètre carré et par minute, absorption qui est de 525 centimètres cubes pour l'essai fait avec un acide à 8,16 °/₀ d'alcool, et de 414 centimètres cubes, dans l'essai VIII, pour un acide à 12,24 °/₀ d'alcool, la température moyenne, dans ces huit essais, étant de 110°C.

Le tableau suivant rend compte de ces phénomènes.

TABLEAU III

Numéros	Température degrés	Alcool provenant de 100 gr. d'acide	Absorption en centimètres cubes par mètre carré et par minute	Rapport avec l'absorption de l'acide pur à 15°
I	12,5	0	47	1 : 1
II	100	0	748	1 : 16
III	110	0	1 067	1 : 22,5
IV	130	0	2 134	1 : 45,4
V	140	0	2 404	1 : 51
VI	110	4,08	700	1 : 15
VII	110	8,16	525	1 : 11
VIII	110	12,24	414	1 : 8,7

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'absorption par l'acide sulfurique concentré et chaud est suffisamment rapide, et, dès lors, que cette réaction ne présenterait guère de difficultés techniques.

J'ai fait aussi un certain nombre d'essais, pour voir s'il est nécessaire, comme le prétend Mallet, de diluer l'acide sulfoéthylique pour en retirer tout l'alcool. L'acide sulfoéthylique soumis à l'expérience a été additionné de quantités connues d'eau et d'acide sulfurique, et le mélange a été distillé jusqu'à 170°. Le poids spécifique au distillat a permis de calculer la teneur alcoolique.

Le tableau IV rend compte des résultats obtenus.

TABLEAU IV

Numéros	Composition du mélange — en grammes — H^2O	H^2SO^4	$C^2H^6SO^4$	en pour 100 — H^2O	H^2SO^4	$C^2H^6SO^4$	Distillat — Dilué à gr.	Densité à 15°,5 C	Teneur alcoolique — °/₀	gr.	Alcool dérivé de 100 gr. de $C^2H^6SO^4$ gr.	Alcool obtenu par 100 parties de la quantité théorique
1	31,60	0,30	8,87	77,4	0,70	21,9	64,812	0,9914	5,00	2,241	36,5	100
2	20,02	0,48	14,06	57,9	1,4	40,7	60,227	0,9865	8,29	4,993	35,5	97,3
3	22,20	10,46	12,23	49,5	23,3	27,2	58,60	0,9876	7,53	4,413	36,1	98,8
4	17,90	7,49	12,21	47,0	20,09	32,1	59,72	0,9883	7,07	4,220	34,6	94,7
5	15,90	6,11	13,77	44,5	17,1	38,4	56,92	0,9866	8,21	4,673	33,9	92.8
6	17,95	12,31	12,11	42,4	29,4	28,6	59,92	0,9888	6,71	3,021	33,2	90,9

On voit donc qu'on peut retirer presque tout l'alcool contenu dans l'acide sulfoéthylique, lorsque le mélange à distiller renferme 50 °/₀ d'eau ; la quantité d'acide sulfurique ajouté n'a aucune influence sur les résultats obtenus.

Mais la fabrication d'alcool artificiel provenant des gaz de fours à coke peut-elle constituer, dans l'état actuel de la question, une entreprise lucrative ? On doit répondre négativement à cette question, car le prix de l'alcool est actuellement très bas, et ce produit est grevé, en outre, de droits assez considérables.

Mais la question change d'aspect si l'on fait entrer en ligne de compte, non pas l'alcool proprement dit, mais les dérivés alcooliques, tels que le sulfoéthylate de chaux, l'éther acétique, etc. Ici, l'entreprise pourrait donner de bons résultats, car le traitement de gaz éthylénés par l'acide sulfurique produit un acide sulfoéthylique qui peut être directement utilisé pour la préparation de ces produits.

Les gaz des fours à coke source d'acide sulfoéthylique.

Par **M. P. Fritzsche.**

(*Die Chemische Industrie*, 1898, p. 27).

Quelques expériences de laboratoire m'avaient conduit à admettre qu'une forte pression active considérablement l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique.

Le coefficient d'absorption étant égal à a à la pression p, on aura à la pression $p_1 = 4\ p$ un coefficient $a_1 > 4a$.

Si cette manière de voir pouvait être vérifiée expérimentalement, on serait en droit de s'attendre à une production économique d'acide sulfoéthylique : on pourrait, avec des appareils relativement peu compliqués, retirer l'éthylène des gaz de fours à coke ou d'autres gaz analogues riches en éthylène. Pour élucider ce point, j'ai fait un grand nombre d'expériences.

Tout d'abord j'avais préparé de l'éthylène pur, qui renfermait 95,5 °/₀ de matières absorbables par l'acide sulfurique fumant. Après avoir enlevé l'excès d'acide et ajouté 50 à 60 centimètres cubes d'eau, j'ai procédé à une distillation, en recueillant seulement 80 °/₀. Le distillat obtenu a été redistillé plusieurs fois, et, chaque fois, je ne recueillais que 60 °/₀.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

Température t°C	Pression mm	Quantité de gaz employé cc.	Correspondant à éthylène pur cc.	Ethylène pur réduit à 0° et 760 mm. cc.	Alcool correspondant à éthylène pur gr.	Poids du distillat gr.	Densité du distillat	Richesse alcoolique du distillat °/₀ en vol	Alcool obtenu calculé en alc. abs. gr.	Fraction du rendement théorique °/₀
20,05	775	119,3	113,93	102,3	0,2104	2,325	0,98608	8,42	0,1958	93,1
18	767	119,3	113,93	105,3	0,2164	3,569	0,98987	5,85	0,2088	96,5
21,5	760	119,3	113,93	102,4	0,2104	2,404	0,98660	8,05	0,1935	91,9
21	760	119,3	113,93	103,7	0,2131	5,995	0,98866	6,65	0,1992	93,5
19	744	119,3	113,93	101,6	0,2088	4,032	0,99158	4,77	0,1923	92,1
22	769	119,3	113,93	103,4	0,2125	5,145	0,99278	3,98	0,2048	96.3
15	767	119,3	113,93	106,9	0,2197	6,994	0,99465	2,93	0,2051	93,4
17,5	759	119,3	113,93	104,5	0,2148	9,678	0,99620	2,11	0,2042	95,0

La différence entre la quantité d'alcool obtenue et la quantité calculée n'est pas due à une décomposition de l'éthylène ; elle tient plutôt aux pertes qui se produisent inévitablement, comme je m'en suis assuré par quelques essais complémentaires.

Pour déterminer la teneur en éthylène des gaz des fours à coke, dont je me suis servi pour mes expériences, et qui étaient exempts de benzol, j'ai procédé comme suit. Le gaz, préalablement lavé et desséché, a été conduit dans un grand flacon, et une quantité suffisante d'acide sulfurique pur à 93-95 $^0/_0$ y a été introduite pendant que le gaz passait encore. Pour un flacon de 6 à 9 litres il faut environ 100 à 120 centimètres cubes d'acide. Le flacon a été ensuite bien fermé au moyen d'un bouchon en verre enduit d'huile minérale, et fortement secoué pendant 5 à 6 heures, après quoi le contenu a été traité de la même manière que l'éthylène pur.

Le tableau II montre quelques-uns des résultats obtenus.

TABLEAU II

Date	Température t°C	Pression mm.	Quantité de gaz employée cc.	Quantité de gaz réduite à 15° et 760 mm. cc.	Poids du distillateur obtenu gr.	Densité du distillateur	Richesse alcoolique du distillateur	Quantité d'alc. absol par 1 m³ de gaz gr.	Éthylène obtenu $^0/_0$ en volume
6/10 1894	19	764	6 331	6 227	3,2494	0,99250	0,13671	21,8	1,12
12/10 1895	20	744	6 331	6 086	2,9380	0,99382	0,13468	22,1	1,13
29/10 1894	17	765	8 613	8 606	6,7600	0,99535	0,17170	19,9	1,02
7/2 1895	14	757	6 250	6 225	9,6003	0,99742	0,13286	21,3	1,10
13/2 1895	14	760	6 340	6 316	11,1387	0,99723	0,16573	26,2	1,34
21/2 1895	15	759	6 340	6 232	12,1340	0,99754	0,15990	25,2	1,29

Ces essais ont eu pour but de rechercher quelle grandeur il fallait donner aux appareils d'absorption pour permettre un contact intime entre le gaz et l'acide ; ils ont eu pour but encore de voir la quantité d'éthylène qu'une quantité donnée d'acide est à même d'absorber.

Considérant que l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique n'est pas une simple dissolution d'un gaz dans un liquide, j'ai choisi les appareils ordinairement employés dans la fabrication des eaux minérales, etc. Ce sont des cylindres à arbre horizontal, qui permettent de mélanger intimement le gaz avec le liquide, et qui, même dans le cas d'une pression interne un peu forte, peuvent être maintenus hermétiquement clos assez facilement.

Les appareils que j'ai employés avaient une capacité de 100 litres à peu près. Pour débarrasser les gaz de l'humidité et des carbures qui les accompagnent, je les faisais barboter à travers deux récipients en fer hermétiquement clos. Ces appareils laveurs étaient précédés d'un compteur à gaz, et une petite pompe aspirait les gaz épurés des fours à coke.

Essai I. — Chacun des deux appareils laveurs reçoit 14 litres d'acide sulfurique concentré à 66° B., chacun des appareils d'absorption en reçoit 10 litres. Le courant gazeux est de 57 litres par minutes. Commencé le 7 décembre 1894, le courant est déjà interrompu le 18 décembre de la même année, parce que des fuites se sont produites et qu'il n'a pas été impossible de déterminer la quantité d'acide sulfurique ainsi perdue. Pendant ce temps, 563 mètres cubes ont traversé les appareils. L'arbre faisait 150 révolutions par minute.

Le tableau III rend compte de la marche de cet essai.

TABLEAU III

Gaz consommé (centimètres cubes)	Appareil I	Appareil II
	100 centimètres cubes d'acide produisent	
	Alcool gr.	Alcool gr.
44,4	2,04	1,50
131,75	4,74	3,60
252	5,97	5,76
366,9	7,80	8,76

Essai II. — Chacun des deux appareils laveurs est chargé de 81 kil. d'acide à 63-64° B. L'essai a été fait pendant 408 heures, ce qui a permis le passage de 856 mètres cubes de gaz, soit environ 35 litres par minute. L'arbre faisait 100 révolutions par minute. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau IV.

Essai III. — Chacun des appareils d'absorption reçoit 15 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. et le courant gazeux est réglé de telle manière que 15 litres de gaz environ traversent les appareils dans l'espace d'une minute. L'arbre faisait 150 tours par minute Voir tableau IV.

Essai IV. — Chacun des appareils laveurs reçoit 15,3 kil. d'acide sulfurique à 66° B., l'appareil d'absorption I est rempli de 18,5 kil. d'acide de même concentration, l'appareil II de 19,9 kil. Le courant gazeux a la même vitesse, à peu près, que dans le cas précédent, et l'arbre fait tantôt 150 révolutions par minute, tantôt 220. Voir tableau IV.

TABLEAU IV

N° Essai	N° Expérience	Date Jour	Date Heure	Gaz consommé centimètres cubes	Vitesse du courant gazeux, litres par minute	Richesse alcoolique de l'acide en °/₀ App. I	Richesse alcoolique de l'acide en °/₀ App. II	Teneur du gaz brut en éthylène °/₀ en volume	Teneur en éthylène du gaz épuisé °/₀ en volume	Éthylène absorbé °/₀ en volume	Quantité absorbée calculée en gr. C^2H^5OH par m^3	Quantité absorbée en °/₀	Nombre de révolutions faites par l'arbre	Alc. abs. obtenu quantité totale grammes	Alc. abs. obtenu grammes par m^3
						°/₀ en volume									
	1	16/5	9^{15}	97,4	35	2,3	1,94	1,039	0,539	0,500			100		
II	2	20/5	10	294,6	35	4,14	4,82	»	0,849	»			100		
	3	24/5	5^{15}	506	35	(4,1) ?	6,07	»	0,892	»			100		
	4	28/5	5	723,9	35	5,69	7,52	0,959	0,911	0,048			100	940	1,1
						°/₀ en poids									
	5	26/6	5	98,8	16,3	3,36	2,67	0,924	0,411	0,513	10,00	55,5	150		
III	6	1/7	3^{15}	204,6	15,9	4,71	4,74	1,049	0,695	0,354	6,84	33,6	150		
	7	6/7	3	298,1	14,9	6,02	6,06	1,361	1,120	0,241	5,30	20,0	150		
	8	12/7	9	394,8	14,75	6,10	8,49	1,330	1,029	0,301	5,85	23	150	1706	4,3
	9	26/7	6	92,47	16,06	5,68	2,91	0,852	0,133	0,719	14	84,3	150		
	10	31/7	5^{35}	195,65	15,69	8,83	8,13	0,981	0,400	0,581	11,3	59,1	150		
IV	11	5/8	6	290,45	16,04	9,32	11,85	0,899	0,709	0,190	3,7	21,1	150		
	12	5/8	7^{15}	»	»	»	»	»	0,594	0,305	5,5	31,4	220		
	13	10/8	9	395,15	16,03	9,39	14,80	0,849	0,566	0,283	4,9	30,2	220		
	14	10/8	10^{30}	»	»	»	»	»	0,672	0,177	3,1	19,1	150	4288	10,8

Conclusion. — Aucune difficulté d'ordre technique ou économique ne s'oppose donc à la préparation d'acide sulfoéthylique avec l'éthylène provenant des gaz de fours à coke ou d'autres gaz analogues.

Influence de la nutrition de la levure sur son énergie.

Par **M. Heinzelmann**.

(*Spiritus Ind.*, 1897, 296).

Certains auteurs, et notamment Kusserow, ont admis que la durée de fermentation était d'autant plus réduite que le moût renfermait plus d'amides et de peptones. Une question se pose, celle de savoir si la levure, dans un moût riche, sera capable de fermenter plus rapidement.

On a pris un moût pauvre formé d'amidon et de malt, et on lui a ajouté diverses substances : comme matières minérales, on a choisi une solution de 75 grammes de phosphate de potasse et 16 grammes de sulfate de magnésie par litre, et comme matière azotée, l'asparagine. Le moût a été acidifié jusqu'à 1,7 d'acidité par l'acide lactique.

On a opéré avec 400 grammes des mélanges suivants pour 5 grammes de levure pressée pure.

1. — Moût seul
2. — » + 20 cc. solution saline
3. — » » » + 1 gr. 5 asparagine
4. — » + 40 » + 1 gr. 5 asparagine.

En 48 heures, 1 et 2 étaient arrivés de 22 Ball. à 12-13° Ball., tandis qu'en 24 heures, 3 et 4 étaient parvenus à 4-5° Ball.

On voit donc que l'effet de l'asparagine est décisif, et qu'il est énorme à côté de ce que peuvent donner les matières minérales.

Après trois fermentations successives dans les quatre moûts, on transporte les quatre levures dans d'autres moûts, à raison de 50 grammes de levure pour 500 grammes de moût. La levure 2 est additionnée de 0,5 gr. d'asparagine, et avec la levure 4 on fait un essai en double, l'un recevant encore 1,5 gr. d'asparagine.

On a trouvé :

	Acide carbonique le 1er jour	Acide carbonique total	Durée de fermentation	Alcool total
I. Levure 1.	8 gr.	36,9	9	10,4
II. Levure 3.	11,5	36,7	«	10,6
III. Levure 4.	11	37,5	9	10,8
IV. Levure 4 avec 1 gr. asparagine.	24,5	37,9	4	10,8
V. Levure 4 avec 0,5 asparagine .	14,5	36,3	7	10,5

Les quantités d'alcool total sont donc identiques, et l'alimentation antérieure d'une levure ne modifie pas sa manière d'être ; en d'autres termes, une levure cultivée dans un moût riche en azote assimilable et transportée dans un moût pauvre, se comporte de la même façon que si elle avait toujours vécu dans ce moût pauvre.

On peut se demander si la diastase peut être considérée comme un aliment pour la levure. On part d'un moût à 25,8 Ball. et on l'emploie avec une même levure 3, seul, avec 1,5 gr. d'asparagine et avec 1,5 gr. de diastase.

	CO^2 le 1er jour	CO^2 total	Durée	Balling.	Alcool
VI. Moût	12,5	35	8	8,5	10,35
VII. Moût + asparagine	28,5	40	6	6,3	11,40
VIII. Moût + diastase	25,7	48,2	7	5,5	12,2

La diastase a donc agi dans le même sens que l'asparagine, et encore plus énergiquement. La peptone produit les mêmes résultats. Pour éliminer l'action saccharifiante possible de la diastase, on a opéré sur des solutions de saccharose, additionnées de sels et d'asparagine, peptone ou diastase. L'expérience a prouvé que, dans ce cas, l'asparagine agit mieux qu'une grande quantité de diastase, l'effet maximum étant produit par un mélange d'asparagine et de diastase. Dans tous les cas, la diastase avait complètement disparu après fermentation.

Pour décider si la diastase avait été absorbée par la levure, ou détruite simplement par l'acidité du moût, on a déterminé d'abord l'effet des divers acides qui peuvent se former dans la fermentation.

Avec l'acide lactique, une dose de 0,225 $^0/_0$ suffit pour que la diastase soit détruite au bout de 24 heures de contact ; l'acide oxalique produit le même effet à la dose de 0,09 $^0/_0$, tandis que les acides butyrique et succinique paraissent inoffensifs.

On a ajouté à un moût fermenté une infusion de diastase, et on a constaté que le pouvoir saccharifiant de celle-ci ne variait pas, même après 72 heures. Il en résulte donc que la diastase est absorbée par la levure, et qu'elle constitue pour cette dernière un excellent aliment.

Les antiseptiques en distillerie

Par **MM. Cluss et Felber**.

(*Spiritus Ind.*, 1898, 1).

L'emploi du fluorure d'ammoniam, préconisé par M. Effront, a donné d'excellents résultats pratiques, en addition directe au moût ; comme les fluorures de sodium et de potassium donnent les mêmes effets, il est à supposer que l'action antiseptique est due au fluor lui-même, et que tous les fluorures doivent la fournir. Les auteurs ont donc expérimenté le fluorure d'aluminium qui est moins cher et d'un maniement moins dangereux ; mais sa richesse en fluor est moindre, atteignant seulement 23,2 $^0/_0$.

On a fait d'abord des essais en petit avec du moût de maïs et de malt, pesant seulement 15° Ball. et qu'on a mis en levain par quantités de 2 litres avec 3 grammes de levure pressée dans une série de ballons. Avant la mise en levain, on avait ajouté divers composés du fluor et on a laissé 60 heures à 30°. On a trouvé, pour le liquide fermenté :

Par hectolitre	Degré Ball.	Augmentation d'acidité	Alcool
Témoin	2,6	1,15	6,20
7,5 gr. HFl	1,55	0,30	7
15 gr. AmFl	1,70	0,30	7,10
35 gr. Al^2Fl^6	1,30	0,40	7,20

Le fluorure d'aluminium a donc donné, à la dose de 33 grammes par hectolitre, un effet identique à celui que fournissent les autres composés du fluor, sauf, peut-être, une augmentation d'acidité un peu plus forte. On a constaté aussi qu'avec le fluorure d'aluminium la fermentation était plus énergique, et dépassait de beaucoup en intensité celle du ballon témoin.

En opérant sur du moût plus concentré, se rapprochant davantage des conditions pratiques, on a obtenu des résultats encore plus satisfaisants, et on a établi que l'optimum, pour le fluorure d'aluminium, était la dose de 33 grammes par hectolitre. Avec les moûts de pomme terre ou de maïs, et avec une levure de distillerie, les résultats ont été moins bons, mais, néanmoins, plus favorables qu'en employant l'acide fluorhydrique.

On peut donc conclure de ces essais que le fluorure d'aluminium est au moins équivalent au fluorure d'ammonium et à l'acide fluorhydrique ; et il a même, sur ces deux corps, l'avantage d'être moins toxique pour la levure, c'est-à-dire qu'il y a moins d'inconvénient à en forcer la dose.

Les auteurs ont étudié également l'aldéhyde formique, en suivant la même méthode que pour le fluorure d'aluminium, mais en opérant sur du moût de malt.

Avec une dose de 100 grammes par hectolitre et au-dessus, la fermentation est arrêtée ; avec 50 grammes dans un moût à 20,9 Ball., on a obtenu un vin à 0,2 Ball. et un titre en alcool de 11,27.

En comparant le formol à 20 grammes par hectolitre, avec le fluorure d'aluminium à 30 grammes, on a obtenu comme liquide fermenté, en partant d'un moût à 21,8 Ball. :

	Balling	Augmentation d'acidité	Alcool °/₀
Témoin	3,85	2,20	9,5
Formol	0,95	0,95	11,4
Al^2Fl^6	2,10	1,25	10,8

Pour le moût de malt employé dans l'essai précédent, le formol s'est donc montré supérieur au fluorure d'aluminium ; c'est l'inverse qui se produit pour le moût de maïs.

On peut donc considérer que pour les moûts industriels, c'est encore le fluor, sous forme de fluorure d'aluminium, qui donne les meilleurs résultats.

Les ferments non figurés ou enzymes utilisés en distillerie et en brasserie.

Par **M. James O'Sullivan.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, décembre 1897.)

On sait que les aliments ingérés par les animaux ne se trouvent pas toujours à l'état approprié à l'assimilation et, pour cette raison, ils doivent être préalablement transformés par le processus complexe de digestion dans lequel chaque organe de digestion accomplit sa fonction spéciale. La digestion des animaux supérieurs est entièrement externe, car le canal digestif est une simple continuation de la surface externe de l'organisme. La digestion a aussi lieu chez les végétaux, et, bien qu'on connaisse des cas de digestion externe, la digestion interne ou interstitielle prédomine.

Les aliments variés absorbés par l'homme exigent pour leur digestion sept ou huit ferments solubles ou enzymes.

Dans la brasserie et la distillerie, les enzymes, qui déterminent la dissolution ou la digestion de la substance de la graine, jouent un rôle très important, et je crois intéressant de résumer tout ce que nous savons de leur action.

Un grain d'orge est formé par l'embryon et l'endosperme qui se composent, d'une manière générale, d'amidon, de sucres, de matière cellulaire, d'albuminoïdes, de cellulose, de graisse et de matière minérale. Ces matériaux de réserve, placés principalement dans l'endosperme de la graine, sont presque tous insolubles. Pour utiliser ces matériaux, la jeune plante doit avoir à sa disposition ou se créer elle-même le moyen de les rendre solubles.

Il paraît que déjà, au commencement de ce siècle, on savait que le froment contient un ferment soluble possédant la propriété de dissoudre l'amidon. Kjeldahl (1879) et Lintner et Eckhardt (1889) ont étudié les propriétés de la diastase contenue dans l'orge, et ils ont comparé l'action de cette diastase à celle de la diastase de malt. En 1890, j'ai trouvé cette diastase dans l'endosperme de l'orge, de maïs, du seigle, du froment et de l'avoine. Lintner et Eckhardt ont constaté que la diastase d'orge était plus active, aux basses températures, que la diastase de malt, ce qui dénote une certaine différence entre les deux diastases. Mais ces données sur l'hydrolyse de l'« amidon soluble », n'expliquent point comment les granules d'amidon (constituant 50 °/₀ environ du poids total de la graine) sont rendus solubles pendant la germination. Brown et Morris (1) ont donné à la diastase d'orge le nom de « diastase de translocation ». Elle ne liquéfie pas l'empois d'amidon et ne corrode pas les granules d'amidon.

L'endosperme de l'orge est constitué par un réseau de matière cellulaire renfermant les granules d'amidon. Étant donné que la diastase hydrolysante de la graine non germée ne dissout pas l'amidon, il est évident qu'un autre agent doit intervenir pour amener la solution de l'amidon. Le réseau cellulaire qui emprisonne l'amidon doit lui-même entrer en solution. Ce fait a été démontré par Brown et Morris qui ont fait voir que le réseau cellulaire est dissous par la diastase préparée avec du malt séché à l'air. La diastase ainsi obtenue possédait des propriétés cytohydrolysantes aussi bien qu'amylohydrolysantes. On sait que les grains d'amidon sont corrodés pendant la germination.

Comme la « diastase de translocation » qui préexiste dans la graine d'orge ne corrode pas l'amidon, l'agent qui produit cette corrosion doit prendre naissance pendant la germination. J'ai montré (1890) que, au troisième jour de germination, il existe dans l'endosperme de l'orge germé assez de diastase pour dissoudre l'amidon à la température de 65°, et ceci avant toute croissance appréciable de l'embryon.

En 1878, Baranetzky a constaté que l'amidon des graines est corrodé par la diastase de malt. Il est intéressant de mentionner que la diastase de malt n'exerce pas cette action sur l'amidon de pomme de terre ce qui indique que la diastase de la pomme de terre germée diffère de la diastase de malt.

Brown et Morris ont démontré que la diastase produite pendant la germination était une secrétion de l'épithélium absorbant de l'embryon et lui ont donné le nom de « diastase de secrétion ».

Nous sommes donc en présence de deux enzymes qui jouent le rôle le plus important dans la solubilisation et la transformation des matériaux de la graine dans la mesure que comporte la préparation du malt. L'un est un enzyme cytohydrolysant qui possède la propriété de dissoudre la matière cellulaire, l'autre est un enzyme amylohydrolysant possédant la propriété de dissoudre l'amidon.

Lorsque l'orge se trouve en germination, les matières protéïques insolubles contenues dans la graine sont rendues solubles. Mais, jusqu'à présent, nous ne pouvons rien dire de défini sur l'agent protéohydrolysant, ni même affirmer que la solubilisation des matières protéïques s'effectue par un processus analogue à la solubilisation des hydrates de carbone.

J'ai décelé (1890) la présence d'invertase dans les radicelles de l'embryon d'orge, fait qui est

intimement lié à l'assimilation par les plantes des matériaux de réserve transformés. Cette observation est d'autant plus importante que l'invertase existe dans toutes les portions des graminées depuis la graine jusqu'à la plante.

Les enzymes, dont il a été question jusqu'à présent, n'ont été envisagés qu'au point de vue de la production du malt qui constitue la première phase de la fabrication de la bière et de l'alcool. Mais la diastase de sécrétion joue un rôle très important dans la préparation du moût.

Dans une série de recherches classiques, C. O'Sullivan a montré que lorsque l'amidon est dissous par l'extrait de malt, diastase, il se produit du maltose et des dextrines. Il a donné une méthode pour l'étude de la transformation de l'amidon, méthode qui a fourni de nombreux et très précieux résultats.

En 1879, Herzfeld a démontré dans les produits de la transformation de l'amidon la présence d'un corps auquel il a donné le nom de maltodextrine et qui était une combinaison d'un groupe maltose et de deux groupes dextrine.

La même année, Brown et Heron ont publié un travail qui corroborait les conclusions de O'Sullivan.

En 1890, les mêmes auteurs ont énoncé l'hypothèse suivante, qui s'appuie sur un très grand nombre d'expériences : lorsque l'amidon se dissout sous l'influence de la diastase, il se forme du maltose, de la dextrine libre et différents types de maltodextrines, ou amyloïnes.

Le maltose est le produit final de l'action de la diastase sur l'amidon, et la dextrine libre ne s'hydrate que très lentement. Par contre, les amyloïnes qui, suivant Brown et Morris, se forment à côté de la dextrine libre, s'hydrolysent très rapidement.

Je n'ai pas établi de différence entre la brasserie et la distillerie au point de vue de l'utilisation des enzymes. Il existe cependant une différence.

En brasserie, on vise à restreindre l'action de la diastase pour répondre à certains besoins de la fabrication de la bière ; au contraire, en distillerie, on cherche à obtenir le maximum d'action de la diastase, de manière à produire la proportion la plus grande de sucre fermentescible.

Dans le tableau suivant, je donne un schéma des enzymes utilisés en brasserie et en distillerie dans la phase de la fabrication qui aboutit à la production des moûts fermentescibles.

Origine	Enzyme	Propriétés
Orge.	Diastase de translocation	N'attaque pas les granules d'amidon, ne liquéfie pas l'empois d'amidon, mais dissout l'amidon soluble.
Orge germé (malt)	Cytase	Dissout la matière cellulaire, devient inactif après avoir été chauffé, et n'existe pas par conséquent dans le malt séché au four.
Orge germé (malt).	Diastase de secrétion	Liquéfie et hydrolyse l'empois d'amidon à toutes les températures allant jusqu'à 80°.

Le distillateur ne fait pas sécher son malt à une température aussi élevée que le brasseur, et ne fait pas non plus bouillir le moût avant la fermentation. En somme, il s'arrange de manière à réaliser une action diastatique aussi élevée que possible. La diastase du moût exerce son action pendant la fermentation alcoolique en hydrolysant des produits non fermentescibles et les transformant en substances fermentescibles. En raison de la présence de dextrine libre et difficile à hydrolyser dans le moût de distillerie, les résidus renferment 18 à 20 $^0/_0$ de matière sèche du malt, dont 5 à 6 $^0/_0$ de dextrine.

Bien que la levure de brasserie et de distillerie renferme le ferment bien connu — l'invertase — nous ne sommes pas à même de nous prononcer sur le rôle qu'il joue dans la fermentation du moût de malt, à part l'inversion de la petite quantité de sucre de canne contenue dans ce moût.

Pendant la fermentation, le sucre de canne est d'abord transformé en dextrose et lévulose, et la présence de ces deux sucres peut toujours être constatée dans une solution de saccharose en fermentation. Le maltose, qui constitue le principal sucre fermentescible du moût, fermente directement sans inversion préalable. Ce fait a conduit plusieurs expérimentateurs à considérer la fermentation du maltose comme analogue à la fermentation du sucre de canne par la *Monilia candida*. Mais E. Fischer a montré que la levure de brasserie renferme un ferment qui hydrolyse le maltose, et auquel il a donné le nom de « glucase de levure de brasserie. » La découverte de Fischer apporte une importante preuve à l'appui de la supposition que l'hydrolyse et la fermentation du maltose ont lieu à l'intérieur de la cellule de levure.

Les enzymes, dont l'action se manifeste pendant la fermentation du moût de brasserie, sont l'invertase et la glucase de levure auxquelles il faut ajouter la diastase ordinaire qui entre en jeu dans la fermentation du moût de distillerie.

Nous croyons encore nécessaire de mentionner le rôle important que la diastase de translocation joue en brasserie. En 1878, Baranetzky a appelé l'attention sur le fait que la diastase existe dans toutes les parties des plantes. Il en a trouvé dans les feuilles, les graines, les tiges et les tubérosités. Brown et Morris ont montré que le houblon sec qu'on ajoute à la bière contient de la diastase qui a le pouvoir d'hydrolyser les amyloïnes et la dextrine libre, fournissant ainsi du sucre fermentescible pour la fermentation secondaire.

Je n'ai pas donné d'analyse des enzymes, bien qu'il en existe un grand nombre, et je ne me suis occupé des propriétés de ces ferments qu'en tant qu'elles sont en rapport avec la brasserie et la distillerie.

Substances diastasiques des moisissures.

Par **M. Takamine**.

(J. of. Chem. Ind. 1898, p. 118.)

En Europe et en Amérique, la diastase servant à transformer l'amidon des céréales en sucre pour la préparation des boissons alcooliques est empruntée à la germination des grains. Au Japon, au contraire, on utilise une moisissure qui secrète pendant sa croissance un agent diastasique, appelé Koji ; on donne le nom de tane-koji ou de moyashi à la substance qui porte les spores de cette moisissure. Cette diastase a été étudiée par divers savants, notamment par le professeur Atkinson [1]. Le mode de préparation est le suivant :

Les grains de riz entiers, débarrassés seulement de leur pellicule extérieure, sont mis à tremper dans l'eau pendant dix à vingt heures afin de les ramollir ; ces grains sont égouttés, puis traités par la vapeur jusqu'à ce que les cellules contenant les grains d'amidon soient ouvertes. On refroidit à 30° et on ajoute à la masse un centième de son poids de tane-koji en mélangeant intimement. On étale la matière, on laisse en repos six heures, et on ajoute encore la même quantité de tare-koji. Après vingt heures, la matière est divisée en petites portions et placée sur des claies, dans un local à température et humidité convenables, où on l'abandonne pendant cinquante heures environ, ou du moins jusqu'à croissance suffisante de la moisissure. Le koji ainsi obtenu est une substance opaque, blanche avec des reflets de velours, et il est capable de changer l'amidon en sucre.

Le pouvoir saccharifiant de ce koji est seulement 1/2 ou 1/4 de celui du malt ; en outre ce koji ne peut saccharifier son propre amidon.

Diverses moisissures ont la propriété de produire un agent diastasique, et l'Eurotium Oryzœ n'est pas le seul doué de cette fonction. Il est nécessaire de sélectionner l'espèce la plus active et de la cultiver seule. L'énergie de l'agent diastasique est d'ailleurs fortement influencée par la composition du milieu où le champignon s'est développé, et l'on a été ainsi conduit à constituer un milieu enrichi artificiellement. Les phosphates, la potasse et l'azote sont les éléments essentiels, et les phosphates surtout sont nécessaires. On stérilise donc un milieu convenable fertilisé artificiellement, on l'ensemence avec des spores pures d'une espèce bien choisie, et on laisse développer cinq à sept jours. La masse séchée contient des spores : on lui donne le nom de taka-moyashi et on l'emploie pour préparer la substance diastasique taka-koji.

La quantité de diastase produite est proportionnelle à la densité de la moisissure, à condition que les éléments nutritifs soient en quantité suffisante, tandis que l'épaisseur du support doit être très faible. On peut donc augmenter dans de larges proportions la quantité de diastase fournie par une surface donnée, ce qui n'est pas possible avec le malt. L'auteur a pu ainsi produire une substance deux fois plus active que le malt au point de vue saccharifiant. On l'appelle taka-koji.

Diverses substances peuvent être utilisées pour la fabrication du taka-koji, mais le son est l'une des meilleures. On l'humecte avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il contienne 30 à 40 % d'humidité, puis on passe à la vapeur pour stériliser et pour gonfler le grain d'amidon On refroidit à 40° et on mélange une petite quantité de taka-moyashi, de 0,1 % à 1 %. On étale une couche mince de 25 à 35 millimètres dans un local saturé d'humidité et dont l'air a une température de 25° environ ; la masse s'échauffe, mais ne doit pas dépasser 40°-41°. On y arrive en modifiant l'épaisseur des couches suivant la température du local. Le pouvoir diastasique apparaît après vingt-quatre heures et atteint son maximum au bout de quarante-huit heures. La masse est alors refroidie à l'air. On peut employer ce taka-koji tel quel, mais si on le sèche, il reste indéfiniment actif comme le malt. On utilise soit le produit vert ou sec, soit un extrait aqueux ; 20 % environ de la matière se dissolvent : en distillerie, il suffit d'un extrait à 4 ou 5 %.

Pour une utilisation lointaine ou différée, l'extrait peut être concentré dans le vide et peut remplacer avec avantage le malt ; en effet, 500 grammes de cet extrait équivalent à 55 litres de malt au moins.

Le résidu laissé après extraction par l'eau peut être employé de nouveau pour une production de taka-koji ou comme nourriture pour les animaux. Pendant le développement du champignon ou l'extraction par l'eau, le son a perdu 4 % de son poids, portant presque uniquement sur les hydrates de carbone. Par conséquent, le % de protéïne s'est élevé dans le résidu, et il atteint, en effet 21 % au lieu de 12 % qui existaient dans le son primitif.

Pour isoler de l'extrait de taka-koji l'agent diastasique, le meilleur procédé est la précipitation par l'alcool. On emploie 4 à 5 volumes de celui-ci pour un extrait contenant de 18 à 20 % de la matière extractive du taka-koji. On obtient un précipité qu'on sépare d'abord en décantant l'alcool surnageant, et ensuite au moyen d'un centrifuge. On lave la pâte obtenue avec de l'alcool concentré, et l'on passe à la presse hydraulique pour éliminer l'alcool. On sèche à l'air, on pulvérise, et le produit forme la taka diastase du commerce. C'est une poudre amorphe, jaunâtre, sans odeur et d'un goût agréable. Elle est soluble dans l'eau, non hygroscopique, et possède un grand pouvoir saccharifiant ; elle transforme l'amidon gélatinisé en amidon soluble, dextrine et sucres. Le pouvoir saccharifiant se conserve parfaitement ; elle peut transformer, en 10 minutes, au moins 100 fois son poids d'amidon en sucre.

La taka-diastase se différencie de celle du malt en ce qu'elle ne donne pas de coloration bleue par l'eau oxygénée et la teinture de gaïac. L'auteur pense que cette réaction s'applique non pas aux diastases, mais à certaines matières azotées.

Une autre différence, c'est que le pouvoir liquéfiant de la taka-diastase est, à pouvoir saccharifiant égal, trois ou quatre fois plus grand que celui de la diastase du malt. On peut donc concevoir qu'il y ait entre les diastases saccharifiantes et liquéfiantes une troisième espèce, les diastases dextrinifiantes ;

(1) *Moniteur scientifique* 1882, p. 7.

les propriétés liquéfiantes sont, de l'avis de l'auteur, les plus importantes: il a trouvé, en effet, que toutes les matières contenant de l'amidon refermaient une large quantité de diastase saccharifiante, qui ne peut être utilisée que si l'amidon est d'abord liquéfié par une diastase liquéfiante d'une autre origine.

Substances diastasiques dans les céréales et leur utilisation.

Par **M. Takamine**

(*J. of the Soc. of Chem. Ind.* 1898, 120).

On a cherché à diverses reprises dans les céréales non germées une substance diastasique, c'est-à-dire capable de changer en sucre l'empois d'amidon, et cela sans résultat. L'auteur a constaté cependant que ces céréales renferment un agent diastasique susceptible d'application pratique.

L'auteur a trouvé que cet agent pouvait augmenter dans de fortes proportions l'activité de la diastase du taka-koji, et que cette action était exercée par un extrait aqueux des grains, preuve que la matière en question est soluble dans l'eau. Par exemple, on vérifie que cet extrait n'a aucune action sur l'empois d'amidon. On l'ajoute alors à une solution de taka-diastase de pouvoir connu, et, après mélange, ce pouvoir est devenu sensiblement triple de ce qu'il était.

L'explication proposée est la suivante : Les céréales renferment une grande quantité de diastase sans action sur l'amidon, mais capable de changer en sucre les dextrines de l'amidon soluble ; or, la taka-diastase peut changer l'empois d'amidon en amidon soluble, qui est celui saccharifié par l'agent saccharifiant des céréales.

Si l'on représente par L une goutte de diastase liquéfiante et par S une autre de diastase saccharifiante, on pourra, d'après l'auteur, représenter les diastases du malt, du taka-koji et des céréales respectivement par les schémas 1, 2 et 3.

I

L	S

II

L	L	L	S

III

S	S

En combinant II et III, c'est-à-dire les diastases de céréales et de taka-koji, on a la figure IV.

IV

L	L	L	S
S	S		

Celle-ci représente 3 molécules de diastase du malt.

On peut d'ailleurs prouver directement l'action saccharifiante de l'infusion aqueuse de grains non germés, puisque celle-ci transforme en sucre l'amidon soluble obtenu par l'action d'acides sur l'amidon.

On peut déduire de ces faits que la diastase saccharifiante existe toute formée dans les grains de céréales, et que, pendant la germination, il se forme seulement une diastase liquéfiante.

La diastase saccharifiante des grains peut être surtout employée dans la distillerie de grains.

Jusqu'ici, dans le traitement du maïs par exemple, celui-ci réduit en farine était cuit pour le changer en empois, ce qui détruit entièrement le corps saccharifiant. Dans le nouveau procédé, on commence par infuser la farine avec de l'eau froide, puis on cuit à la façon ordinaire. On ajoute à l'empois un mélange de taka-koji et de l'infusion aqueuse de maïs. On a ainsi une économie de taka-diastase et une augmentation de la quantité de sucre.

Influence du houblon sur les microbes.

Par **M. Richardson.**

(*Fed. Instit. of Brew.*, 1898, 128).

On a déjà attribué au houblon une action antiseptique en ce qui concerne les bactéries pouvant se développer dans la bière, et on a rapporté cette action surtout aux résines contenues dans le houblon. L'auteur a étudié l'effet global du houblon, sans chercher à séparer l'effet de ses divers constituants.

Il a d'abord opéré sur la levure. En prenant un moût à 12-26 $^0/_0$ d'extrait, il l'a divisé en trois parties : la première a reçu 1 $^0/_0$ de houblon, comme le moût de bière normal, la seconde 5 $^0/_0$ et la troisième est restée telle quelle. En ensemençant avec la même quantité de levure identique, on trouve comme alcool après quatre jours à 22° :

	Alcool $^0/_0$ en volume	Rapport
Moût non houblonné.	8,34	100
Moût avec 1 $^0/_0$ houblon	6,97	83,5
» 5 $^0/_0$ »	6,41	77

Le houblon a donc exercé une influence retardatrice sur la fermentation alcoolique.

En opérant avec des spores de Pénicilium glaucum, ensemencées dans une décoction de houblon à 5 $^0/_0$, le développement n'est retardé que d'une façon insignifiante.

En ce qui concerne les bactéries, les résultats sont plus satisfaisants : d'abord un contact de quelques heures avec la décoction de houblon à 5 $^0/_0$ détruit complètement le Bac. liquidus, bactérie extrêmement répandue, ainsi que le Bac. fluorescens non liquefaciens.

On a expérimenté ensuite les Bac. Coli commune Bacille typhique, Bac. salivarius et Micrococcus pyogènes (Rosenbach).

Dans une décoction de houblon à 1 $^0/_0$, après douze heures, le *Coli commune* reste seul vivant, et

n'est détruit qu'au bout de soixante-douze heures : toutes les espèces essayées sont détruites après soixante-dix heures dans la décoction à 5 %. La bière de Bass a produit le même effet après quatre-vingt-seize heures à 22°.

L'action antiseptique n'est pas due à l'alcool de la bière, car des solutions d'alcool pur à 5 et 10 % ne tuent pas le Bact. Coli commune.

L'acide tannique de la noix de galle agit comme un antiseptique énergique pour les espèces précédentes. Après quatre-vingt-seize heures. toutes sont détruites à 22° par des solutions d'acide tannique à 1 %.

Huile essentielle du houblon.

Par **M. Chapman.**

(*Fed. Inst. of Brew.*, 1893, 224).

L'huile essentielle du houblon constitue l'un des éléments les plus importants au point de vue pratique : elle se trouve surtout localisée dans les grains jaunes de lupuline et peut être extraite en distillant cette lupuline ou les cônes eux mêmes dans un courant de vapeur d'eau. On sépare ensuite mécaniquement dans le distillat l'huile de l'eau condensée. La quantité de cette huile représente 0,2 à 0,5 % du poids de houblon.

Payen et Chevallier l'ont examinée les premiers en 1822, et ils ont trouvé qu'elle passait à la distillation entre 125 et 235°. — Wagner en 1853 y a trouvé un terpène et un composé oxygéné fournissant de l'acide valérique par oxydation Ossipow en 1883 a oxydé l'huile par le mélange chromique et a caractérisé dans les produits les acides acétiques et valériques. Enfin Wallach a étudié complètement un certain nombre d'huiles essentielles, et ce travail a donné à l'auteur l'idée d'étudier de plus près la composition chimique de l'huile essentielle du houblon.

Il a employé cinq échantillons :

N° 1 — extrait par lui-même de 80 kilogrammes de houblons, mélange de Bourgogne, Alsace, Kent et Sussex.
N° 2 — Extrait par Schimmel et Cie de houblon d'Allemagne (1892).
N° 3 — — — de Bavière des meilleures sortes, récolte 1893.
N° 4 — Extrait par l'auteur de houblons anglais et étrangers de la récolte 1894.
N° 5 — Schimmel et Cie de houblons Bavière, récolte 1896.

Les houblons de Bavière et de Bourgogne donnent les meilleurs rendements en huile.

Les cinq échantillons ont donné :

	Densité à 15°	Densité à 20°	α_D
N° 1.	0,8802	0,8776	+ 0,41
N° 2.	0,8662	0,8636	+ 0,58
N° 3.	0,8771	0.8739	+ 0,50
N° 4.	0,8743	0,8716	»
N° 5.	0,8777	»	+ 0,40

Tous les échantillons étaient neutres au tournesol et exempts de composés sulfurés. Il est à noter que. dans les houblons soufrés, le soufre passe avec l'huile à la distillation.

Refroidie à — 20° tous les échantillons deviennent visqueux, mais sans cristalliser; ils ne contiennent ni cétones, ni phénols, ne réduisent pas le nitrate d'argent ammoniacal, se dissolvent dans l'éther en toutes proportions, mais sont peu solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'eau, soit pure, soit sucrée. On peut admettre qu'il faut environ 20 000 parties d'eau à la température ordinaire pour dissoudre une partie d'huile. Mais, à ce degré de dilution, l'odeur caractéristique du houblon est nettement perceptible. Dans l'alcool à 93 % la solubilité est de 0,3 %. L'huile commence à bouillir à 150°, puis la température monte rapidement à 230 et la majeure partie de l'huile passe entre 230 et 270°. Il reste une masse résineuse provenant de la décomposition de l'huile à haute température. Pour éviter cette altération, on a fait une distillation fractionnée sous pression réduite (60 millimètres de mercure) et on a pu isoler trois corps dans un état de pureté imparfait.

La portion 166-171° est un liquide mobile, de densité 0,799, formé par un mélange de deux carbures non saturés, mais dont aucun n'est un terpène. La 2e portion, peu importante, est incolore, a une odeur agréable et se rapproche beaucoup, comme propriétés, du géraniol.

La fraction la plus importante bouillant à 263-266 est un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$ ayant une densité de 0,9001 et une réfraction moléculaire de 66,2. Ce carbure n'est pas connu et l'auteur lui donne le nom de *humulène*. Ce corps donne des dérivés cristallisés décrits dans le *Journ. of the Chem. Society*.

Les carbures non saturés absorbent rapidement l'oxygène de l'air, deviennent visqueux, puis se changent finalement en une masse résineuse incolore. C'est à ces corps qu'est due la résinification de l'huile, mais le humulène contribue ainsi à cette transformation.

Ceci nous conduit à examiner les produits d'oxydation de l'huile essentielle d'abord par l'air, ensuite par les agents chimiques. On admet ordinairement que l'air transforme l'huile en acide valérique, corps qui est la cause de l'odeur *sui generis* du vieux houblon. En réalité, l'oxydation à l'air existe, puisqu'au bout de peu de temps une couche mince d'huile se transforme en une masse résineuse dure. C'est là

un phénomène causé par une absorption d'oxygène et non par une polymérisation des carbures non saturés, puisque dans le vide l'huile reste inaltérée, même après huit mois : on a constaté d'ailleurs une absorption au contact de l'oxygène pur.

Au point de vue de l'oxydation par réactifs et notamment par le permanganate de potasse, on a opéré d'abord sur le liquide bouillant au point le plus bas. Le permanganate est réduit à froid en donnant de l'acide carbonique, des acides acétique, oxalique et une trace d'un acide volatil, voisin mais non identique à l'acide valérique. L'acide nitrique fournit surtout de l'acide oxalique. Le humulène, dans les mêmes conditions, se transforme en acides acétique, carbonique et un autre acide non encore déterminé.

Environ 10 grammes de la fraction intermédiaire obtenue dans la distillation fractionnée et consistant surtout en produit oxygéné ont été chauffés sous pression, en solution éthérée, avec de la potasse alcoolique. On a extrait un acide huileux qui a été purifié par conversion en sel de soude et en épuisant celui-ci par l'alcool ; ensuite on a préparé un sel d'argent, qui ne correspond pas à l'acide valérique mais qui n'a pas été identifié. Le même résultat a été obtenu en opérant sur l'huile de houblon elle-même. En oxydant par l'acide chromique, on obtient de l'acide acétique, un acide huileux non déterminé, mais l'odeur du produit est bien celle de l'acide valérique. Avec le permanganate de potasse alcalin, il se forme une petite quantité d'acide valérique et encore le même acide huileux déjà indiqué avec l'acide chromique.

On peut admettre en tous cas comme démontré qu'il se forme un peu d'acide valérique, et comme ce corps existe certainement dans le vieux houblon, on a cherché de quel principe du houblon il dérivait. Pour cela on a épuisé pendant longtemps deux livres de houblon par deux litres de pétrole léger bouillant entre 50 et 90°. Le pétrole est évaporé, le résidu séché au bain-marie, puis traité par le permanganate alcalin, 140 grammes de sel et 10 grammes de soude par litre, jusqu'à ce que la réduction, d'abord énergique, ne se fasse que par application de la chaleur. On filtre pour éliminer l'oxyde de manganèse, on concentre, on acidule et distille dans un courant de vapeur. Le distillat acide est neutralisé par le carbonate de soude, concentré à 100 centimètres cubes environ, et, en traitant par le nitrate d'argent, on obtient deux sels d'argent dont l'un est le valérate. Ceci prouve donc que l'acide valérique provient de l'oxydation d'une substance autre que l'huile essentielle, sans doute de la résine molle, ou du principe ancien décrit par Bungener, si toutefois ce principe est soluble dans le pétrole léger.

Un autre point sur lequel plane une grande incertitude est l'action antiseptique attribuée ordinairement à l'huile essentielle. Etant donnée la grande volatilité de cette huile et la très petite dose qui en subsiste dans la bière terminée, ce pouvoir antiseptique doit être très faible, si même il existe. Les essais de l'auteur prouvent, aussi bien que les expériences de Briant et Meacham, qu'aucune des substances entrant dans la composition de l'huile n'est antiseptique, mais que cette action doit être attribuée aux résines, comme l'avait suggéré Hayduck. Des recherches de laboratoire montrent que, dans une ébullition de deux heures, 80 à 90 % de l'huile sont volatilisés, tandis que le reste est transformé en une masse résineuse. Lorsqu'une certaine dose de houblon fin est ajoutée peu de temps avant de vider la chaudière, il peut se faire qu'une partie de l'huile essentielle reste dans le moût, mais il paraît plus vraisemblable que l'odeur est due à certains produits d'oxydation de l'huile, qui ne sont pas volatils dans un courant de vapeur et qui possèdent un parfum analogue à celui de l'huile elle même. Quoique, d'après cela, le rôle attribué à l'huile essentielle soit un peu exagéré, il n'en est pas moins vrai que le brasseur a parfaitement raison d'attacher une grande importance à la quantité et au caractère de ce produit dans l'appréciation du houblon. Du reste, en houblonnant à sec, c'est-à-dire en introduisant le houblon cru dans la bière, l'arome de l'huile passe plus complètement en solution.

Influence de la pression sur la fermentation.

Par **M. Evans.**

(Fed. Inst. of Brewing, 1898, 249).

Les circonstances qui ont conduit à l'étude de cette question sont les déterminations d'alcool, faites sur la gingerbeer en bouteille, et conduisant à des chiffres fort élevés (jusqu'à 12 % pour une densité originelle du moût de 1090). Etant donné que cette bière est généralement mise en bouteille avec 1 % d'alcool seulement, il y a là l'indice d'une grande activité de la fermentation dans des conditions regardées comme peu favorables, forte pression, peu d'aliments pour la levure, et sucre devant être d'abord inverti avant de fermenter. Pour évaluer la pression, on emploie un tube métallique à bords tranchants, fermé à une extrémité et muni d'un orifice relié à un manomètre à mercure, à air libre. La bouteille étant plongée dans un bain d'eau à 8° environ, on la tourne lentement jusqu'à ce qu'un deuxième orifice pratiqué à la partie inférieure du perforateur soit en dessous du bouchon : la pression se communique au manomètre ; on note la température et la pression, puis on chauffe progressivement l'eau. La hauteur du mercure s'élève, et, pour chaque température, on note la nouvelle pression lorsqu'elle est devenue stationnaire. On trouve ainsi en centimètres de mercure :

Température	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
9°	17,8	22,8	25,4	»
16°	43,2	48,3	61	55,9
18°	57,8	»	»	88,9
22°,8	»	»	142,2	»
28°	»	99	»	»

La pression dans les bouteilles de champagne, obtenue par une solution de sucre pur, est, à titre de comparaison, de 3,5 à 5 atmosphères.

Ceci montre qu'un organisme inférieur comme la levure présente une grande résistance à la pression comme au froid. On a cherché ensuite à déterminer l'atténuation obtenue par un moût dans diverses conditions de pression. Une partie du moût est fermentée à la pression ordinaire, une autre est placée dans un récipient dont le tube de dégagement est placé à 38 centimètres au-dessous de la surface du mercure. On obtient avec une densité originelle de 1071,29 une réduction à 1024,12 sous pression après soixante heures et à 1013,7 avec la pression d'une demi-atmosphère, soit un avantage au bénéfice de la pression. On a répété l'expérience avec un moût de densité 1065 maintenu à 22°8 pendant trois jours et demi. L'atténuation fut à 1021,4 à la pression ordinaire et à 1016,9 avec une pression de une demi-atmosphère. On a constaté d'ailleurs que le taux de matières azotées était le même sensiblement après fermentation dans les deux liquides.

En brasserie, l'accroissement d'atténuation résultant de la pression ne paraît pas très pratique, puisque la bière perdrait sensiblement en finesse de goût, mais en distillerie il n'en est plus de même.

On a cherché enfin si la fermentation sous pression avait un avantage au point de vue de la propreté des levains, et en d'autres termes si les bactéries et les levures sauvages étaient plus sensibles à la pression que les levures de culture. On a stérilisé du moût dans des flacons, on l'a ensemencé avec une levure tout à fait impure et on l'a partagé en trois parties : l'une fermentant à la pression ordinaire, l'autre avec une pression supplémentaire d'une demi-atmosphère, la troisième avec une pression supplémentaire de 3 millimètres de mercure. Avec une demi-atmosphère, la levure monte toute à la surface; avec 3 millimètres, elle monte en partie; enfin, à la pression ordinaire, il en monte seulement une trace. Densité originelle 1046,24.

Pression	Densité finale	Acidité
N° 1, 1/2 atmosphère	1011,3	0,11
N° 2, 3 millimètres de mercure	1011,7	0,14
N° 3, pression ordinaire	1009,40	0,20

Les différences d'atténuation ne présentent pas avec la pression les mêmes rapports que dans les essais précédents. Comme dépôts on trouve :

N° 1 — cellules rondes et régulières, peu de levures sauvages, très peu de bactéries.
N° 2 — plus irrégulières, pas plus de levures sauvages, mais plus de bactéries.
N° 3 — cellules irrégulières, plus de levures sauvages, et beaucoup plus de bactéries.

On décante la bière, on recharge les dépôts de levure avec du moût stérilisé, et on fermente dans les mêmes conditions que précédemment. Densité originelle 1046,4.

Pression	Densité finale	Acidité
N° 1, 1/2 atmosphère	1010,70	0,09
N° 2, 3 millimètres de mercure	1010,60	0,10
N° 3, pression ordinaire	1012,32	0,23

La levure du n° 1 s'est encore améliorée, celle du n° 3 est devenue plus infectée encore, celle du n° 2 était plus voisine de 1 que de 3.

On recharge encore les dépôts avec du moût stérile, de même densité 1046,4, et on trouve enfin :

	Densité finale
N° 1, 1/2 atmosphère	1009,42
N° 2, 3 millimètres de mercure	1009,40
N° 3, pression ordinaire	1012,42

Les échantillons 1 et 2 présentaient une levure de bonne qualité, le n° 3 une levure défectueuse et une bière fortement acide. On peut donc conclure de là que la fermentation sous pression empêcherait l'infection de la levure et augmenterait l'atténuation.

VARIA

Contribution à l'étude chimique du tabac.

Par **M. Richard Kissling**.

(*Chemiker Zeitung*, 1898, p. 1.)

Dans ce travail qui est la suite des recherches publiées antérieurement (1), j'étudie les questions suivantes : I. Dosage de l'eau dans les tabacs, et propriétés hygroscopiques de ceux-ci ; II. Teneur des tabacs en acides organiques non volatils ; III. Teneur des tabacs en résine, et IV. Extraction fractionnée des tabacs.

I. — Dosage de l'eau dans les tabacs et propriétés hygroscopiques de ceux-ci

Déjà dans mon premier travail sur le dosage de la nicotine, j'ai fait ressortir les difficultés que l'on éprouve à déterminer exactement la teneur en eau des tabacs.

Naturellement, le tabac ne diffère pas spécialement, sous ce rapport, de la plupart des substances d'origine végétale et animale. Il faut tenir compte du fait que, pendant la dessiccation, il peut se produire des pertes de poids par évaporation de substances organiques volatiles (nicotine, huile essentielle, acides volatils) ou par oxydation Comme méthode qui soit à l'abri de toute objection, on ne peut considérer que la dessiccation sur l'acide sulfurique dans une atmosphère d'hydrogène en repos et à la température ordinaire. Car, dans ces conditions, la réduction est à peu près nulle, et la présence de sels hydratés dans le tabac ne saurait donner lieu à aucune difficulté.

Les expériences que j'ai instituées en vue d'élaborer une méthode pour le dosage de l'eau dans le tabac ont montré qu'on pouvait très bien se passer d'une atmosphère d'hydrogène, vu que l'action oxydante de l'oxygène de l'air ne se manifeste pas d'une manière appréciable à la température ordinaire. Voici la méthode dont je me sers :

Le tabac à examiner est d'abord placé dans une atmosphère séchée au moyen d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il puisse être broyé sans difficulté en une poudre grossière. On fait sécher 1 gramme environ de cette poudre, également à la température ordinaire, sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant, ce qui, dans la plupart des cas, n'exige pas plus de 24 heures.

Le dosage de l'eau opéré par cette méthode sur 10 échantillons de tabac, a donné les résultats suivants :

	Virginie	Brésil	Seedleaf	Sumatra	Havana	Pfalz	4 tabacs turcs			
							I	II	III	IV
Teneur en eau . .	2,42 %	4.93 %	4.70 %	6,68 %	5,18 %	4,95 %	3,38 %	3,45 %	2,66 %	3,98 %

Pour déterminer les propriétés hygroscopiques de ces tabacs, la poudre qui a servi au dosage de l'eau a été exposée sur des verres de montre dans une atmosphère exempte de poussière et contenant 50 à 60 % d'humidité relative. Les changements de poids qui se sont ainsi produits ont été déterminés dans les 24 heures. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Virginie	Brésil	Seedleaf	Sumatra	Havana	Pfalz	4 tabacs turcs			
							I	II	III	IV
Poids initial. . . .	0,6460	0,7325	0,8720	0,7935	0,6685	0,7680	0 7430	07,550	0,8600	0,3050
Au bout de 1 jour. .	0.6880	0,7905	0,9545	0.8550	0,7305	0,8265	0,7885	0,8005	0.9165	0.9710
— 2 jours .	0.6910	0 7895	0,9510	0 8620	0,7325	0.8295	0,7915	0,8010	0,9230	0,9775
— 3 — .	0.6915	0,7925	0.9560	0,8660	0,7330	0,8305	0,7955	0,8065	0,9225	0,9760
— 3 — .	0,6905	0,7880	0,9565	0,8635	»	»	0,7915	0,8020	»	»
Eau absorbée au bout de 4 jours en % de la matière sèche. .	6,89	7,58	9,53	9,26	9,65	8,14	5,53	6,23	7,27	7,85

Les nombres ci-dessus montrent : 1° que les propriétés hygroscopiques des différentes sortes de tabac sont à peu près les mêmes ; et 2° que l'absorption de l'humidité par le tabac s'effectue très énergique-

(1) I Dosage de la nicotine dans le tabac, *Zeitschr. f. anal. Ch.* 1882, p. 64 ; 1883, p. 199 ; 1884, p. 173 ; 1893, p. 567, et enfin 1895, p. 732. Ce dernier travail renferme une méthode pour le dosage de l'ammoniaque (à côté de la nicotine et autres composés azotés) dans le tabac.
II Teneur en nicotine de la fumée de cigares et produits de combustion toxiques du tabac.
III. Le corps gras du tabac, *Berichte d. d. Chem. Ges.*, 1883, p. 2431 ; *Dingler's Polyt. Journ.*, 1882, p. 64.

ment dans les conditions indiquées plus haut, la saturation d'humidité étant à peu près complète au bout de 24 heures.

Pour étudier la manière dont se comporte le tabac en feuilles étant évaporé à l'air moyennement humide, on a employé trois feuilles sans tare préalablement déshydratées dans le vide de l'exciccateur sur l'acide sulfurique. L'augmentation de poids a été déterminée dans les 24 heures. 100 centimètres carrés de feuilles ont absorbé les quantités suivantes d'eau exprimées en °/₀ du poids de la matière sèche :

Perte d'eau dans l'exsiccateur	Sumatra	Tabacs turcs	
		II	IV
Au bout de 1 jour	8.2 °/₀	6,6 °/₀	8,0 °/₀
— 2 jours	1.2 —	1,7 —	0,8 —
— 3 —	0,7 —	0,8 —	0,5 —
— 4 —	0,3 —	0,6 —	0,0 —
Absorption d'eau à l'air			
Au bout de 1 jour	7,6 —	8,1 —	10,5 —
— 2 jours	0.0 —	4,0 —	0,4 —
— 3 —	»	»	0,4 —

On voit que les feuilles de tabac entières absorbent aussi très énergiquement l'humidité. Au point de vue technique, il importe de constater que l'élasticité ou la flexibilité de la feuille de tabac ne commencent à diminuer d'une manière appréciable que lorsque la teneur en humidité du tabac descend au-dessous de 6 °/₀. Pour les tabacs à feuilles grosses et épaisses, ce nombre représente la limite de flexibilité.

J'ai aussi déterminé la teneur en cendre de quelques-uns des échantillons, ainsi que l'alcalinité de tous les tabacs examinés. Voici les résultats obtenus :

	Virginie	Brésil	Seedleaf	Sumatra	Havana	Pfalz	Tabacs turcs			
							I	II	III	IV
Teneur en cendre °/₀ de la matière sèche	»	»	19,72	16,51	17,95	19,07	»	»	11,92	11,00
Gr. H^2SO^4 nécessaire pour saturer 100 g. de matière sèche	15,50	9,74	17,02	13,20	14,37	10,57	10,77	4,37	10,15	7,88

Ces nombres montrent que la teneur en cendre, ainsi que l'alcalinité de celle-ci est, chez les tabacs turcs, considérablement plus faible que chez les autres tabacs, le Brésil excepté. Ils confirment le fait que le tabac est une des plantes les plus riches en matière minérale. Au point de vue de l'alcalinité de la matière minérale, le tabac tient la première place parmi les plantes.

II. — Teneur en acides organiques non volatils de différentes sortes de tabac

Jusqu'à présent on ne s'est que très peu occupé des acides organiques contenus dans le tabac, et encore moins de la détermination quantitative de ceux-ci.

Le procédé proposé par Th. Schlœsing aîné est très circonstancié, et cet inconvénient n'est même pas compensé par l'avantage de l'exactitude. C'est pourquoi il m'a semblé utile d'élaborer une méthode plus simple, sinon plus exacte, car la teneur élevée en acides organiques du tabac laisse supposer que ceux-ci ont une grande importance pour la qualité du tabac, ainsi que pour les propriétés de la fumée de tabac, c'est-à-dire pour l'influence que celle-ci exerce sur les nerfs olfactifs et gustatifs.

Avant de décrire les expériences que j'ai instituées avec des acides organiques purs et d'indiquer la méthode à laquelle je suis arrivé, je dirai quelques mots de la méthode Schlœsing et de quelques autres procédés combinés dans le même but.

1. — *Dosage de l'acide malique et de l'acide citrique dans les tabacs suivant Schlœsing.* — A 10 grammes de tabac réduit en poudre et placé dans un mortier, on ajoute de l'acide sulfurique étendu de 4 à 5 fois son poids d'eau, en quantité double de celle qui est nécessaire pour neutraliser les bases non combinées à des acides minéraux. La masse pâteuse est bien remuée, puis additionnée de pierre ponce en poudre en quantité suffisante pour rendre la masse sèche et propre à être épuisée. Le mélange est introduit dans un appareil à extraction et épuisé par l'éther jusqu'à ce que l'extrait éthérée ne laisse plus de résidu acide étant évaporé. L'extraction dure d'ordinaire de 15 à 20 heures. L'éther ne dissout ni l'acide azotique ni l'acide chlorhydrique, et dissout tout au plus une trace d'acide phosphorique. L'acide sulfurique reste également non dissous s'il est étendu de 7 à 8 fois son poids d'eau, ce qui est le cas pour le mélange ci-dessus dans lequel la moitié de l'acide sulfurique, primitivement étendu de 4 à 5 fois son poids d'eau, est neutralisée par les bases. Après extraction, on lave la solution éthérée à l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage donne une réaction neutre. De la solution aqueuse d'acides organiques ainsi obtenue, on élimine l'éther à une température aussi basse que possible. Cette solution présente un liquide jaunâtre contenant un mélange d'acide acétique, d'acide oxalique, d'acide malique et d'acide citrique.

Pour séparer les acides, on neutralise d'abord par l'ammoniaque, on acidule faiblement par l'acide acétique et on précipite l'acide oxalique par l'acétate de chaux en léger excès. On sépare l'oxalate de chaux par le filtre et on dose l'acide oxalique comme à l'ordinaire.

Pour doser l'acide malique et l'acide citrique dans la portion filtrée, on procède comme suit :

On ajoute à la portion filtrée goutte à goutte, et en agitant continuellement, une solution étendue d'acétate de plomb (1 partie d'une solution saturée à froid d'acétate de plomb et 4 parties d'eau), jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant. On laisse reposer pendant quelques minutes et on essaye le liquide clair par une goutte d'acide acétique et quelques gouttes de la solution d'acétate de plomb. S'il se forme un précipité on continue d'ajouter de l'acétate de plomb jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité complètement soluble dans l'acide acétique. A ce moment, la presque totalité de l'acide citrique se trouve dans le précipité. Pour éviter l'accumulation de l'acide acétique dans le liquide, par suite des essais fréquents, on neutralise chaque fois celui-ci par l'ammoniaque étendue. Il convient de se servir pour les essais et la neutralisation de solutions titrées

Le citrate de plomb neutre précipité est séparé par le filtre et lavé par une solution étendue d'acétate de plomb faiblement acidulée par l'acide acétique pour éviter sa décomposition (par l'eau pure), ou sa transformation en citrate basique (par l'acétate de plomb).

On filtre rapidement et on lave à l'alcool à 36 °/₀. Dans la portion filtrée l'alcool précipite la petite quantité de citrate de plomb qui reste encore en solution à côté d'une petite quantité de malate de plomb qu'on sépare également par le filtre. La portion filtrée qui ne contient plus que de l'acide malique est évaporée pour éliminer l'alcool, additionnée d'acétate de plomb en excès et traitée par 5 fois son volume d'alcool à 36 °/₀, contenant 0.5 °/₀ d'acide acétique. Le malate de plomb se dépose complètement à l'état de sel neutre et peut être séparé par le filtre au bout de quelques heures. On a donc trois filtres dont le premier contient le citrate de plomb pur, le deuxième le mélange de citrate de plomb et le malate de plomb, et le troisième le malate de plomb pur. Les trois précipités avec leurs filtres, sont séchés à 100°, autant que possible détachés des filtres, pesés et incinérés. Les filtres sont également incinérés et le plomb réduit est de nouveau ramené à l'état d'oxyde par l'addition d'acide azotique. D'après le poids d'oxyde de plomb trouvé dans le premier et le troisième précipité, on calcule les quantités respectives d'acide citrique et d'acide malique. En ce qui concerne le deuxième précipité, on admet qu'il se compose de parties égales de citrate de plomb et de malate de plomb. On divise donc le poids de l'oxyde de plomb en deux et on ajoute le nombre obtenu à l'oxyde de plomb obtenu dans le premier et le troisième précipité. D'après le poids des précipités séchés, on peut se rendre compte de la pureté des sels. Le citrate de plomb a pour formule $(C^6H^5O^7)^2H^3 + H^2O$, et le malate de plomb $C^4H^4O^5Pb + H^2O$.

Je ne mentionnerai ici que très brièvement les recherches étendues de F. Murke [1] sur le dosage de l'acide citrique. Comme réaction qualitative, Murke a proposé de transformer l'acide citrique en acétone et de caractériser celle-ci. Il a également étudié le dosage de cet acide à l'état libre (extraction par l'éther des citrates acidulés), son titrage ou celui des citrates de chaux par les chromates, la séparation quantitative de l'acide citrique d'avec l'acide tartrique et l'acide malique au moyen des sels de chaux, de baryte ou d'ammoniaque.

Pour la question qui nous occupe, les résultats suivants obtenus par Murke sont à retenir : En l'absence constatée d'acide tartrique, la meilleure méthode pour le dosage de l'acide citrique consiste à précipiter celui-ci à l'état de citrate de chaux et à titrer celui-ci par un chromate soluble. On peut aussi précipiter à l'état de citrate de baryte par l'acétate de baryte, et à l'état de citrate de plomb par l'acétate de plomb en solution alcoolique. En présence d'acide tartrique, on commence par précipiter celui-ci par l'acétate de potasse en solution alcoolique, et on précipite ensuite l'acide citrique par l'acétate de plomb en solution alcoolique, on décompose le citrate de plomb par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on chasse l'hydrogène sulfuré et on titre l'acide citrique par une solution normale de soude.

Parmi les autres travaux relatifs à l'acide citrique, je citerai ceux de Scheibe et Soxhlet [3], Fleischer [2], Creuse [3], Hartsen [4], Kämmerer [5], Sabanine et Lasxowsny [6].

Je n'ai pas l'intention d'entrer dans la critique expérimentale du procédé proposé par Th. Schlœsing. Je me bornerai à présenter sur cette méthode les observations suivantes :

L'extraction par de grandes quantités d'éther du tabac réduit en poudre et imbibé d'acide sulfurique étendu m'a aussi fourni des résultats très satisfaisants. Mais le mode de séparation des acides organiques solubles et de la solution éthérée de résine n'est pas clairement indiqué par Schlœsing. J'ai employé un procédé qui permet d'obtenir des résultats tout à fait précis, si le besoin se présente. Mais ce qui ne me satisfait point dans la méthode Schlœsing, c'est le dosage de l'acide citrique et de l'acide malique. Le procédé est très circonstancié et, d'après mes recherches personnelles, pas du tout sûr. Etant donné la tendance du citrate et du malate de plomb à former des composés basiques, d'une part, et leur solubilité dans l'acide acétique étendu, d'autre part, il est quelque peu hasardé d'employer l'acétate de plomb comme réactif quantitatif et de déterminer gravimétriquement ces acides à l'état de sels plombiques. Pour les raisons qui viennent d'être énoncées, il m'a semblé beaucoup plus convenable de remplacer le plomb par un élément qui donne un citrate et un malate plus stable. Le baryum a semblé répondre à ces exigences, et comme, en outre, les solubilités du malate et du citrate de baryte diffèrent suffisamment pour permettre la séparation quantitative de ces deux sels, j'ai abandonné les expériences commencées avec les sels sodiques, ammoniques et plombiques des acides en question, pour m'occuper exclusivement des sels de baryum.

2. — *Séparation et dosage de l'acide citrique et de l'acide malique à l'état de sels de baryum.* — J'ai fait tout d'abord une série d'expériences en vue de déterminer jusqu'à quel point le titrage de l'acide ci-

(1) « Sur l'acide citrique ». *Thèse* Göttingen, 1893. — (2) *Landw. Versuchstationen*, t. XXXIX, p. 156.
(3) *Zeitsch. f. Analyt. Ch.*, 1874, p. 328. — (4) *Ibid.*, 1872, p. 446. — (5) *Ibid.*, 1873, p. 28.
(6) *Ibid.*, 1869, p. 298. — (7) *Ibid.*, 1878, p. 73.

trique et de l'acide malique par une solution titrée de baryte pouvait donner des résultats exacts. Les résultats suivants ont été obtenus.

	Acide malique employé	Solution de baryte employée		Acide malique anhydre $C^4H^6O^5$		
	g.	c c.		g.		
a)	0,1955	21,10	=	0,1934	=	98,93 °/₀
b)	0.2620	28,35	=	0,2600	=	99,24 —
c)	0,2195	23.60	=	0,2163	=	98,54 —
d)	0,2835	31,10	=	0,2850	=	100,53 —
e)	0,1411	15,35	=	0,1407	=	99,72 —
f)	0,1411	15.40	=	0,1412	=	100,08 —
g)	0,1411	15,30	=	0,1403	=	99.43 —
h)	0,1411	15,40	—	0,1412	=	100,03 —

	Acide citrique employé	Solution de baryte employée		Acide citrique anhydre		
	g.	c.c.		g.		
a)	0,6400	73,20	=	0,6407	=	100,1 °/₀
b)	0,1168	13,45	=	0,1177	=	100,8 —
c)	0,1168	13,45	=	0,1177	=	100,8 —
d)	0,1168	13,71	=	0,1177	=	100.8 —

L'acide malique se déshydrate complètement dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique. Par contre, l'acide citrique ne perd pas, dans ces conditions, sa dernière molécule d'eau de cristallisation. Du moins, c'est ainsi que s'est comporté un acide citrique très pur (*pro analyse*) fourni par la maison Merck, à Darmstadt.

Quelques mots sur les propriétés respectives du malate et du citrate de baryte.

Dans les dictionnaires de chimie, on trouve à ce sujet les indications suivantes : Le malate de baryte $BaC^4H^4O^5 + H^2O$ forme des faisceaux cristallins très solubles et se précipite à l'état anhydre par l'ébullition de sa solution aqueuse. Le citrate de baryum $Ba^3(C^6H^5O^7)^2 + 7H^2O$ se précipite à l'état amorphe lorsqu'on ajoute une solution d'un sel de baryum à une solution d'un citrate alcalin. Si on emploie des solutions très étendues, le sel renferme 5 molécules d'eau ; en faisant bouillir pendant plusieurs heures avec de l'acétate de baryte, on obtient un sel renfermant 3 molécules et demie d'eau.

Dans mes expériences avec de l'acide malique très pur fourni par Merck, j'ai constaté le fait qu'une solution de malate de baryte pouvait être considérablement évaporée sans donner lieu à un dépôt. Il semblait donc possible de séparer l'acide malique d'avec l'acide citrique, qui l'accompagne dans les substances d'origine végétale, au moyen des sels de baryum. Des expériences instituées sur la solubilité du citrate de baryte, du tartrate de baryte et de l'oxalate de baryte ont montré que 1 litre d'eau à 20° dissolvait 0,54 gr. de citrate de baryte, 4 grammes environ de tartrate de baryte et 0,336 gr. d'oxalate de baryte. D'ailleurs, différentes préparations d'acide citrique ont donné des résultats divergents en ce qui concerne la solubilité du sel barytique dans l'eau.

Après quelques tâtonnements, j'ai adopté la méthode suivante pour étudier la manière dont se comportent, au point de vue analytique, le malate et le citrate de baryte : La solution obtenue en neutralisant exactement par l'hydrate de baryte l'acide malique dissous dans une très petite quantité d'eau, est introduite dans un entonnoir à robinet cylindrique, additionnée d'un mélange de 80 centimètres cubes d'éther, le précipité de malate de baryte est séparé par le filtre, lavé à l'éther-alcool, séché à 100° C, calciné et pesé à l'état de carbonate de baryte. On peut procéder de la même manière pour le citrate de baryte bien que ce sel commence à se déposer pendant la neutralisation. Voici les résultats analytiques obtenus :

Acide malique employé	Solution de baryte nécessaire pour la neutralisation	=	Acide malique			Trouvé: Citrate de baryte	Trouvé: Carbonate de baryte	=	Acide malique		
g.	c.c.		g.		°/₀	g.	g.		g.		°/₀
0,2820	30,05	=	0,2796	=	99.14	0,5744	0,4085	=	0,2778	=	98.52
0.1411	15,35	=	0,1407	=	99.72	0.2927	0,2072	=	0,1409	=	99,87
0,1411	15,30	=	0,1403	=	99,42	0,2893	0,2062	=	0,1402	=	99,93
0,1411	15.40	=	0,1412	=	100,08	0,2929	0,2074	=	0,1410	=	99,93
0.2640	28,45	=	0,2608	=	98,70	0,5465	0,3880	=	0.2639	=	99,95

Acide citrique employé	Solution de baryte nécessaire pour la neutralisation	=	Acide citrique			Trouvé: Citrate de baryte	Trouvé: Carbonate de baryte	=	Acide citrique		
g.	c.c.		g.		°/₀	g.	g.		g.		°/₀
0,1110	13,00	=	0,1137	=	102,4	0,2346	0,1728	=	0,1123	=	101,17
0,1168	13.15	=	0,1177	=	100,8	0,2108	0,1803	=	0,1192	=	101,26
0,1168	13.35	=	0,1168	=	100,0	0,2459	0,1766	=	0,1148	=	98,26
0,1168	13,50	=	0,1181	=	101,1	0,2451	0,1737	=	0,1161	=	99,43

En ce qui concerne l'acide malique, les résultats obtenus peuvent être considérés comme très satisfaisants. Le malate de baryte séché à 100° et calciné a donné 70,48 °/₀ de carbonate de baryte. Ce nombre

correspond à un sel contenant une demi-molécule d'eau de cristallisation, car le sel anhydre fournit 73,23 °/₀, et le sel à 1 molécule d'eau fournit 68,63 °/₀ de carbonate. L'analyse du sel séché à la température ordinaire sur l'acide sulfurique a donné des nombres qui correspondent au sel à 1 molécule d'eau de cristallisation. Obtenu : (*a*) 68,42 °/₀ et (*b*) 58,30 °/₀ de carbonate de baryte, au lieu de 68,63 °/₀ exigés par la théorie.

Les résultats fournis par l'étude du citrate de baryte sont un peu moins satisfaisants. Le sel anhydre, soumis à la calcination, donne 74,91 °/₀ de carbonate de baryte, le sel renfermant 3 molécules d'eau donne 71,64 °/₀ de carbonate de baryte. Les nombres consignés dans le tableau ci-dessus et différant considérablement entre eux, oscillent entre ces deux limites. Je me propose d'étudier la cause de ces différences.

Il me reste maintenant à donner les résultats obtenus dans l'analyse des mélanges de ces deux acides. La méthode adoptée consiste à neutraliser exactement le mélange par l'eau de baryte, à abandonner le mélange à une basse température (aussi voisine que possible de 0°), jusqu'à ce que le citrate se soit déposé, à filtrer à froid, à laver le précipité d'abord avec 20 centimètres cubes d'eau froide et ensuite avec 50 centimètres cubes du mélange éther-alcool et à précipiter dans la portion filtrée le malate de baryte par le mélange éther-alcool, comme il a été indiqué plus haut. Le tableau suivant montre que cette méthode peut être employée avec succès :

Quantités employées AM = Acide malique AC = Acide citrique	Trouvé MT = Malate CT = Citrate	Trouvé Carbonate de baryte		Acide malique ou acide citrique		
g.	g.	g.		g.		°/₀
I *a*) 0,1925 AM	0,4145 MT	0,2950	=	0,2006 AM	=	104,23
b) 0,1710 AC	0,0907 CT	0,0660	=	0,0430 AC	=	95,55
II *a*) 0,3380 AM	0,7140 MT	0,5105	=	0,3472 AM	=	102,72
b) 0,1710 AC	0,3460 CT	0,2550	=	0,1657 AC	=	96,91
III *a*) 0,3476 AM	0,7500 MT	0,2315	=	0,3615 AM	=	104,02
b) 0,1295 AC	0,2570 CT	0,1840	=	0,1196 AC	=	92,34
IV *a*) 0,1407 AM	0,3058 MT	0,2172	=	0,1475 AM	=	104,80
b) 0,1123 AC	0,2213 CT	0,1840	=	0,1066 AC	=	94,90
V *a*) 0,1412 AM	0,2850 MT	0,2020	=	0,1374 AM	=	97,31
b) 0,0816 AC	0,1860 CT	0,1375	=	0,0959 AC	=	103,53
VI *a*) 0,1412 AM	0,2552 MT	0,1835	=	0,1248 AM	=	88,48
b) 0,1123 AC	0,2818 CT	0,2016	=	0,1310 AC	=	112,16

La méthode fournit des résultats d'autant plus exacts que la température à laquelle on opère est plus basse et que la solution employée est plus concentrée. Cependant, sous ce dernier rapport, il ne faut pas dépasser une certaine limite qui reste encore à établir, sans cela le malate de baryte commence à se précipiter en même temps que le citrate. On ne peut avoir recours à l'évaporation des solutions trop étendues des malates et des citrates, car, dans ce cas, les précipités renferment des quantités notables de malates à côté des citrates. C'est probablement ce fait qui a donné naissance à l'assertion que les malates de baryte se précipitent à l'état anhydre par l'ébullition de leurs solutions aqueuses.

Les expérimentateurs ont probablement eu entre les mains un malate de baryte souillé de citrate de baryte.

Dans les expériences V et VI, les solutions de malate et de citrate de baryte ont été légèrement évaporées, et pour cette raison le second sel a entraîné avec lui une forte proportion du premier.

Il est d'ailleurs à remarquer que les résultats relativement satisfaisants obtenus dans les expériences ci-dessus auraient été encore plus favorables, si on s'en était tenu rigoureusement aux conditions des température et de concentration voulues, ce qui n'a pas été le cas pour la plupart de ces expériences. Celles-ci montrent encore que la solubilité du citrate de baryte dans l'eau pure est plus grande que dans une solution contenant du malate de baryte.

III. — Dosage de l'acide malique et de l'acide citrique dans le tabac.

Etant donné que la méthode qui vient d'être décrite ne donne pas des résultats tout à fait exacts, je crois nécessaire de décrire dans tous ses détails le mode opératoire à suivre.

10 grammes de tabac réduit en une poudre grossière et dont la teneur en eau est d'environ 4 °/₀, sont traités par 10 grammes d'acide sulfurique étendu. On calcule la quantité d'acide sulfurique à ajouter sur l'alcalinité de la cendre (voir plus haut), en ayant soin d'ajouter 10 à 20 °/₀ d'acide sulfurique en excès. La poudre s'étant imbibée d'acide sulfurique, on y ajoute de la pierre ponce en poudre en quantité suffisante pour avoir une masse sèche que l'on introduit dans une capsule de papier et épuise pendant 20 heures par l'éther. Même au bout de ce laps de temps l'extraction des acides organiques n'est pas complète, mais la quantité d'acides qui reste dans le tabac ne dépasse pas 3 °/₀ de la totalité.

Pour retirer les acides de la solution éthérée, on procède comme il suit :

A l'extrait éthéré, on ajoute de l'éther de manière à avoir 100 centimètres cubes, on l'introduit dans un entonnoir à robinet cylindrique et gradué, et on l'agite avec 100 centimètres cubes d'eau saturée d'éther. On laisse couler la couche aqueuse dans un autre entonnoir à robinet, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau chargée d'éther dans le premier, et 100 centimètres cubes d'éther dans le second, et on agite de nouveau. On réunit les deux solutions aqueuses et après y avoir ajouté l'eau qui a servi à

laver les deux entonnoirs, on complète le volume à 250 centimètres cubes. 25 centimètres cubes de cette solution, dont l'éther est chassé par évaporation à une température douce au bain-marie, sont employés pour le dosage de l'acide malique et de l'acide citrique dans les conditions indiquées plus haut. L'extrait éthéré contenu dans le premier entonnoir est de nouveau épuisé par l'eau et l'acidité de la solution aqueuse est déterminée par titrage au moyen de l'eau de baryte. Si cette acidité dépasse 2 °/₀ de l'acidité totale, il est nécessaire d'épuiser encore une fois l'extrait éthéré par l'eau. Deux dosages ainsi effectués ont donné les résultats suivants :

Nature du tabac	Solution d'acides employée	Eau de baryte employée pour la neutralisation	Malate ou citrate obtenus	Carbonate de baryte	=	AC Malique ou AC Citrique	Teneur du tabac à 4 °/₀ d'humidité
	c.c.	c.c.	g.	g.		g.	°/₀
Pfalz	25 = 1 g. de tabac	17,9	0.2521 MT	0.1780	=	0.1211 AM	= 12,11
			0.0830 CT	0,0598	=	0.0389 AC	= 3.89
Seedleaf	25 = 1 g. de tabac	26,4	0.1658 MT	0,1152	=	0.0784 AM	= 7,84
			0,2584 CT	0,1918	=	0,1246 AC	= 12,46

Je compte publier prochainement les résultats de mes recherches sur le dosage de la résine et l'extraction fractionnée des tabacs.

Une nouvelle synthèse du guayacol.

Par **M. Watson Smith**.

(*The Journ. of the Soc. of. Chem Ind.*, 1898, p. 314).

Le guayacol est un constituant important de la créosote que l'on extrait du goudron de bois. Il s'y trouve intimement associé avec d'autres substances de nature phénolique.

Pour les usages pharmaceutiques où on l'emploie à l'état pur, le guayacol a été préparé d'après la méthode de Gorap-Besancz, en chauffant poids équivalants de pyrocatéchine, de méthylsulfate de potassium et de potasse caustique.

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^6H^4 (OH)^2(1:2) + SO^2(OK)(OCH^3) + KHO = C^6H^4 (OH) (OCH^3) (1:2) + K^2SO^4 + H^2O.$$

Ainsi préparé, le guayacol se présente en une substance incolore, cristalline, fondant entre 28 et 33° C. A cet état de pureté, d'après l'*Extra Pharmacopœia* de 1895, il doit être préféré à tous les guayacols liquides qui contiennent toujours des homologues phénoliques.

Je ne suis pas en mesure de dire quel est le rendement obtenu par la méthode à la pyrocatéchine ni le prix de revient de la substance préparée dans ces conditions; mais le procédé que je vais indiquer conduit à de très bons rendements et ses frais d'exécution ne sont certainement pas supérieurs à ceux de l'ancienne méthode.

Ce nouveau mode de synthèse du guayacol a été inventé par le Dr W. Kalle de Biebrich-sur-Rhin. La matière première est l'ortho-anisidine $C^6H^4 (OCH^3) (AzH^2)$ que l'on diazote en préseuce d'un excès d'acide sulfurique dilué. La solution de diazo est ensuite versée dans une cornue contenant de l'acide sulfurique plus concentré, additionné d'un grand excès de sulfate de soude anhydre. On chauffe à 135-140° C. Le guayacol, résultant de la décomposition de l'o-anisidine diazotée par l'acide sulfurique, est entraîné par la vapeur.

La réaction est la suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\ Az:Az.SO^4H\end{cases} + H.OH = C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\ OH\end{cases} + Az^2 + SO^4H^2$$

Je rappelle que le guayacol est utilisé dans le traitement de la tuberculose pulmonaire et pour la préparation du carbonate de guayacol dont l'action physiologique est analogue à celle du salol. Ce carbonate a pour formule $CO (OC^6H^4OCH^3)^2$.

Le guayacol est encore utilisé à la préparation de l'acide guayacolcarboxylique $C^6H^3 (OCH^3) (OH) CO.OH$ qui a trouvé son emploi dans le traitement des douleurs rhumatismales. Son sel de soude est employé comme substitut du salicylate.

Tout récemment (1) André a décrit un guayacol sulfoné obtenu en traitant le guayacol par l'acide sulfurique concentré (poids égaux de chaque substance). L'acide sulfonique $C^6H^3 (OCH^3) (OH) (SO^2OH)$ ainsi formé est neutralisé par le carbonate de chaux et le sel de chaux qui en résulte (*guayacile*) est employé comme anesthésique local, dans les mêmes conditions que la cocaïne.

---

(1) *J. Pharm. et de Chim.*, VII [7], p. 324.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 août. — Sur la théorie de la lunette zénithale. Note de M. Hatt.

— Sur quelques points de la physiologie normale et pathologique du cœur, révélés par l'examen radioscopique. Note de M. Bouchard.

— L'Embryon double des Diptosomides et la tachygenèse. Note de MM. Ed. Perrier et A. Pizon.

— Du nombre et de la symétrie des faisceaux libéro-ligneux du pétiole dans la mesure de la gradation des espèces végétales. Note de M. Ad. Chatin.

En somme, charpente de l'édifice foliaire, les faisceaux affectent les dispositions qui assurent le mieux sa stabilité, soit qu'ils se disposent en arcs de cercle dans les pétioles en gouttières ou en cercles dans les pétioles arrondis, ou en cercles avec des étuis centraux de renforcement pour la feuille de très grand développement. Ce qui doit être surtout retenu, c'est que les faisceaux de la feuille tendent à la conjonction (que suivra, comme conséquence, la disjonction pennée), ce qui se réalisera à des degrés et à des moments divers en suivant la mesure de la perfection organique dont elle est l'un des facteurs, quand ne s'y opposent pas des états anatomiques ou biologiques spéciaux. Aussi voit-on la conjonction s'opérer progressivement de l'extrême base des pétioles vers le milieu et leur sommet, dans la nervure dorsale du limbe des feuilles simples ; et pour les feuilles composées du pétiole commun aux pétiolules et à la nervure dorsale des folioles.

— Expériences sur la production des caractères alpins des plantes par l'alternance des températures extrêmes. Note de M. G. Bonnier.

Si on compare des plantes de même espèce, provenant du même pied, les premières maintenues continuellement à très basse température (4 à 9°), les secondes laissées aux variations normales de température des environs de Paris, les troisièmes placées à très basse température pendant la nuit et au soleil pendant le jour, ces dernières, soumises à des alternatives de température extrêmes, ont une taille plus petite que celle des deux premiers lots, des entre-nœuds proportionnellement plus courts, des feuilles plus petites, plus épaisses, plus fermes, une floraison plus rapide. Il est donc possible de provoquer artificiellement ces caractères des plantes alpines chez des végétaux maintenus en plaine, en leur faisant subir une alternance diurne de température comparable à celle qui se produit dans les régions élevées des montagnes.

— De l'obtention des cultures du bacille de Koch les plus propices à l'étude du phénomène de l'agglutination par le sérum sanguin des tuberculeux. Note de MM. Arloing et Courmont.

D'après cette note, il semble que la propriété d'agglutination est bien aléatoire et précaire, qu'elle n'est nullement spécifique ni caractéristique. *Suivant le milieu de culture, l'âge des cultures, etc., la réaction agglutinante peut être plus ou moins nette et, conséquemment plus ou moins concluante.*

L'influence de la glycérine dans le bouillon de culture est un exemple frappant des modifications que peut subir la propriété agglutinante Ainsi la glycérine est eugénésique jusqu'à la proportion de 30 $^0/_0$: au-dessus de ce rapport, elle devient dysgénésique. La quantité favorable au développement de l'agglutination varie entre 2 et 8 $^0/_0$, tandis que pour que le bacille se développe bien, il en faut une proportion variant de 2 à 12 $^0/_0$. Enfin, la substance agglutinable semble augmenter jusqu'au quinzième jour environ, et diminuer ensuite graduellement ou bien perdre une partie de ses propriétés.

— Sur la déformation infiniment petite d'une ellipsoïde élastique. Note de MM. E. et F. Cosserat.

— Sur les rayons cathodiques simples. Note de M Goldstein.

— Sur la superposition de deux couples stéréoscopiques. Note de MM. T. Marie et Ribaut.

— Sur l'aldéhyde glyoxal monopyrocatéchine. Note de M. Ch. Moureu.

Dans une note récente, M. Moureu a montré que l'aldéhyde glyoxal monopyrocatéchine doit être le premier produit intermédiaire de l'hydrolyse de l'éthane-dipyrocatéchine dont le dernier terme est l'acide orthoxyphénoxyacétique. M. J. Hesse, en hydratant par l'acide sulfurique étendu le produit résultant de l'action du dichloracétal sur la pyrocatéchine disodée, a obtenu un composé ayant la même composition et les mêmes propriétés que celui que M. Moureu a obtenu, et qui est l'acide orthoxylphénoxyacétique. Ce fait justifie donc l'explication donnée par M. Moureu de l'hydrolyse de l'éthane dipyrocatéchine ; car si l'aldéhyde glyoxal monopyrocatéchine n'a pu être isolée ni par lui ni par M. Hesse, il est évident qu'elle marque la première phase de l'hydration du composé

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle CH - CH \left\langle \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right.$$

lequel n'est autre que l'acétal diéthylique.

— Action de l'oxygène sur la levure de bière. Note de M. J. Effront.

La levure de bière, réduite en petits fragments et exposée à l'air, absorbe l'oxygène avec élévation considérable de température pouvant aller jusqu'à 36°, soit, par exemple de 20°, température initiale, à 56°, température observée au bout de 3 heures. Il y a, en même temps qu'absorption d'oxygène, dégagement d'acide carbonique. Ce phénomène est dû à la présence d'un enzyme oxydant.

— Etude sur l'acide phosphorique dissous par les eaux du sol. Note de M. Schlœsing fils.

— Sur le mécanisme de l'immunisation contre l'action glubulicide du sérum d'anguille. Note de MM. Camus et Gley.

— Transmission des toxines du fœtus à la mère. Note de M. Charrin.

— Influence de l'acide carbonique sur la forme et la structure des plantes. Note de M. Theodoresco.

— La jaunisse, maladie bactérienne de la betterave. Note de MM. Prilleux et Delacroix.

— Appareil permettant de prendre des radiographies de la cage thoracique, soit en inspiration, soit en expiration ; résultats obtenus. Note de M. Guilleminot.

— Météore lumineux, observé à Bourg d'Ault (Somme). Note de M. Rozé.

— M. Herrera adresse de Mexico, une Note « Sur les mouvements amiboïdes obtenus artificiellement par dégagement d'acide carbonique. »

— M. Houpied adresse une Note « Sur un appareil inflammateur des mélanges tonnants, applicable aux moteurs à cylindres uniques ou multiples.

Séance du 16 août. — M. Casalonga adresse deux nouvelles notes relatives au principe et au cycle de Carnot.

— M. Le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Pomel, correspondant pour la section de Minéralogie.

— Sur les groupes continus de mouvements d'une variété quelconque à trois dimensions. Note de M. Ricci.

Sur la représentation conforme des variétés à trois dimensions. Note de M. E. Cotton.

— Sur les commutatrices. Note de M. Janet.

— L'acide carbonique atmosphérique. Note de MM. Alb. Lévy et Henriet.

Les dosages de l'acide carbonique atmosphérique seraient entachés d'erreur à cause de gaz carbonés existant dans l'air et qui donneraient de l'acide carbonique après un contact prolongé d'au moins deux heures avec de la potasse caustique (Il semble que l'on n'ait pas constaté une très grande variation d'acide carbonique dans l'air des campagnes. Au contraire, on a toujours signalé la constance de la quantité qui y existait. Cependant il faut savoir que dans les villes on a toujours trouvé des quantités très variables de cet acide, et cela s'explique par les nombreuses sources de combustions. Dans une ville comme Paris où il y a près de trois millions d'habitants, où il existe de nombreuses usines de produits divers (produits chimiques, tanneries, fonderies, etc., etc.), il n'y a rien d'étonnant qu'il y ait dans l'air d'autres éléments carbonés que l'acide carbonique. Du reste, dans les expériences de MM. Lévy et Henriet, l'air a été pris à 1 mètre du sol, et il est naturel qu'il se produise des variations qui influencent les résultats, d'autant plus que ces émanations proviennent en grande partie des bouches d'égoûts).

Séance du 22 août. — Observations de la planète 1898 D. Q. (Witt, 1898, août 14), faites à l'Observatoire de Paris (Équatorial de la tour de l'Ouest). Note de M. J. Mascart.

— Sur les groupes continus de mouvements d'une variété quelconque. Note de M. Ricci.

— Températures de fusion de quelques corps à des pressions élevées. Note de M. Mack.

Les résultats consignés dans cette Note ne confirment point l'existence des maxima que M. Damien et M. Demerliac ont cru pouvoir assigner aux températures de fusion de la naphtylamine α, la diphénylamine, la paratoluidine. Toutes les températures observées sont très supérieures à ces prétendus maxima.

— Sur les oxydes de sodium. Note de M. de Forcrand.

L'action de l'air sec et décarbonaté sur le sodium chauffé au-dessus de son point de fusion produit successivement trois oxydes Na^3O, Na^2O, Na^2O^3. Il ne se forme pas de trioxyde NaO^3.

— Sur les chlorures de lithium ammoniacaux. Note de M. Bonnefoi.

Les molécules de gaz ammoniac fixées successivement sur le chlorure de lithium dégagent :

La première	+ 11,843 cal.	La troisième	+ 11,997 cal.
La deuxième	+ 11,517 »	La quatrième	+ 8,879 »

La chaleur dégagée diminue à mesure que de nouvelles molécules s'ajoutent.

— Dosage du tannin. Note de M. Léo Vignon.

L'auteur propose la soie décreusée comme agent d'absorption pour le dosage du tannin. Voici le *modus operandi* :

Soie. — Soie décreusée, lavée et rincée à l'eau distillée. On peut la préparer facilement en traitant 20 grammes de soie grège par deux bains successifs de 500 centimètres cubes d'eau distillée tenant en suspension 50 grammes de savon blanc. Chaque bain doit agir pendant 30 minutes à l'ébullition. La soie est lissée dans le bain de savon, essorée, tordue, après le premier bain, tordue et rincée complètement à l'eau distillée après le second bain pour enlever le savon. Pour chaque dosage de tannin on emploie 5 grammes de soie environ (pesée à 0,01 gr. près).

Dissolution de tannin. — On pèse 3 grammes de tannin à l'éther (contenant 86 °/₀ en moyenne), 10 grammes de matières riches (noix de galle, à 50 °/₀ environ), 20 grammes de matières moyennes (sumac, écorce de chêne, etc.), on épuise méthodiquement avec de l'eau distillée chaude (60°), on filtre et l'on complète avec de l'eau distillée à 1 000 centimètres cubes mesurés à 15° C.

Permanganate de potassium. — Liqueur à 3,164 gr. de $K^2Mn^2O^8$ par litre, vérifiée par l'acide oxalique ou le sulfate ferreux.

Solution d'indigo. — 20 grammes de carmin d'indigo surfin en pâte à 20 °/₀ dans 1 litre d'eau.

Dosage. — Soit à doser le tannin dans une galle de chêne : 10 grammes de galle sont épuisés par 1 000 centimètres cubes d'eau (A). 25 centimètres cubes (A) sont étendus à 250 centimètres cubes (B).

Titration de l'indigo par la permanganatation. — Dans une capsule de porcelaine de 2 litres, on met 1 litre d'eau distillée, 50 centimètres cubes de solution d'indigo, 100 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, on ajoute ensuite par une burette à robinet de verre de 50 centimètres cubes divisée en 1/10, la liqueur de permanganate (une goutte par seconde), en agitant régulièrement jusqu'à disparition de la coloration de l'indigo. Soit 22 cc. de permanganate pour 50 centimètres cubes d'indigo.

Titration du tannin en présence de l'indigo. — 1 litre d'eau distillée, 50 centimètres cubes d'indigo, 50 centimètres cubes de tannin, 10 centimètres cubes SO^4H^2. On a trouvé pour la décoloration :

Permanganate	40,05 centimètres cubes
Dont on déduit pour l'indigo . . .	22,00 »
Soit pour le tannin	18,05 centimètres cubes

Absorption du tannin. — 100 centimètres cubes de la liqueur (B) sont additionnés de 5 grammes de soie décreusée dans un poudrier bouché à l'émeri, et maintenus à l'étuve à 50° C. pendant 5 heures (pas davantage), en agitant de temps en temps. Après refroidissement, la liqueur tannique baignant la soie est titrée à nouveau par le permanganate.

Titration de la liqueur après absorption. — En présence de l'indigo, 1 litre d'eau distillée, 50 centimètres cubes de liqueur épuisée, 50 centimètres cubes d'indigo, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique. On a trouvé :

Permanganate	26,80 centimètres cubes
Dont on déduit pour l'indigo . . .	22,00 »
	4,80 centimètres cubes

Le tannin absorbé par la soie correspond à

18,05 — 4,80 = 13,25 centimètres cubes de permanganate.

On déduit pour la teneur pour 100 en tannin (compté en acide gallotannique) de l'échantillon considéré :

$$13,25 \times 1000 \times 0004155 = 55,05$$

— Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents. Note de M. Mourelo.

Le sulfure de strontium pur n'est pas phosphorescent. Cette phosphorescence n'est due qu'à la présence de certaines impuretés telles que sulfate de strontium et chlorure de sodium, sulfure et oxyde de bismuth. C'est le bismuth qui semble être la substance vraiment active. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les proportions suivantes : 2 grammes de sous-nitrate de bismuth pour 100 grammes de carbonate de strontiane, 2 grammes de carbonate de sodium et 0,12 gr. de chlorure de sodium.

— M. Onillon adresse une formule de résolution de l'équation du quatrième degré complété.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 13 juillet 1898.

Après lecture du procès-verbal de la dernière séance, M. Nœlting souhaite la bienvenue à M. Zübelen, comme nouveau membre du comité.

Le comité de mécanique ayant désigné MM. Lévy et Duméril pour examiner le nouveau système de flambage de M. Binder demande la collaboration de deux membres du comité de chimie. Le comité prie MM. Albert Scheurer et E. Jaquet de s'adjoindre aux délégués du comité de mécanique.

M. L. d'Andiran signale, dans une lettre du 9 juillet 1898, un nouvel appareil dessiccateur rapide, imaginé par M. Alph Huillard, de Suresnes. Cet appareil a pour but de sécher les produits de consistance pâteuse ou sirupeuse dans le laps de temps le plus court, à une température relativement basse et sans altérer la nature du produit. Le système consiste à entraîner sur une toile métallique sans fin, que l'on fait passer dans le produit fluide, de faibles quantités de matière ; la toile est amenée automatiquement dans un courant d'air chaud qui la dépouille de toute son humidité et soumise ensuite à l'action de batteuses et de brosses pour en détacher le produit sec adhérent. La matière séchée forme de brillantes paillettes, qui offrent un aspect beaucoup plus flatteur que celui obtenu par les opérations de broyage.

Les avantages de ce système de dessiccation résideraient dans la simplicité du traitement et la rapidité de la dessiccation qui prévient souvent une décomposition partielle de la matière, une production élevée comparativement aux procédés utilisés jusqu'à présent dans le même but.

Plusieurs échantillons d'extraits de bois de teinture, de tannin, d'albumine et de colorants, coupés à la gélatine, préparés avec cet appareil, accompagnent la brochure descriptive de l'appareil de M. Huillard.

M. Nœlting donne lecture d'nn rapport de M. Albert Brylinski sur le mémoire devise *Cedila*, concourant aux prix Nos 13, 23, 17 et 30 des arts chimiques : *emploi en teinture des sels des métaux du groupe du cérium.*

Le peroxyde de cérium, fixé sur tissu, constitue un jaune dont la solidité au soleil est faible Cette couleur résiste très mal à l'action d'une lessive composée de :

5 grammes de savon de Marseille.		
5 » de sel de soude Solvay	}	1 heure à 100°
1000 » d'eau		

L'utilisation du cérium comme mordant destiné à la teinture en campêche ne donne que des tons bistres, tandis que le mordant de fer donne, dans les mêmes conditions, un beau noir. L'auteur préconise l'emploi des sels de cérium comme moyen général pour fixer les couleurs d'aniline ; or, l'expérience démontre que les couleurs d'aniline, non susceptibles de se fixer sur mordant, ne se fixent pas davantage en présence de cérium.

En résumé, l'application de ce métal en teinture n'a donné, jusqu'à présent, que des résultats peu in-

téressants. C'est la confirmation des résultats antérieurement obtenus par divers auteurs (voir Witt, Albert Scheurer et Albert Brylinski, et plusieurs autres notes éparses).

Le mérite qui revient à l'auteur du mémoire consiste à avoir signalé le cérium comme un produit accessible à l'industrie tinctoriale. Plusieurs membres faisant observer que la séparation industrielle des métaux du groupe du cérium au moyen de leurs peroxydes (procès-verbal du 9 mars 1898) était déjà connue avant la remise du mémoire, il reste à rechercher si l'auteur en est l'inventeur, ou s'il ne donne cette séparation qu'à titre de renseignement. La décision concernant une récompense à décerner à l'auteur pour ces deux points est remise à la prochaine séance.

MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski présentent une note sur le dosage, par le procédé d'extraction à l'acide acétique, de l'indigo fixé sur tissu. Les expériences portent sur quatre échantillons de chacune des trois nuances qui sont : le bleu moyen, une trempe ; bleu foncé, deux trempes ; gros bleu, quatre trempes. L'analyse, faite par la méthode à l'acide acétique décrite par M. Brylinski dans le *Bulletin de la Société industrielle de juillet-août 1897* (1), donne, en moyenne :

0,51 gr. indigo fixé par mètre carré de tissu, ou 5 gr. par kilogramme de tissu, pour le bleu moyen ;
1,20 gr. indigo fixé par mètre carré de tissu, ou 12 gr. par kilogramme de tissu, pour le bleu foncé ;
2,18 gr. indigo fixé par mètre carré de tissu, ou 22 gr. par kilogramme de tissu, pour le gros bleu.

Le tissu choisi pour cette étude est le 75/26 alsacien, pesant, par 100 mètres, 9,300 kil.

Le comité demande l'impression de ces expériences au Bulletin, accompagnée d'échantillons des tons d'indigo soumis à l'essai.

Lecture est donnée *in-extenso* d'un mémoire de MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski, sur l'action de la lumière sur les couleurs et le moyen de mesure, qui fait suite à un exposé général publié sous le même titre dans le Bulletin d'avril-mai 1898, page 119 (2).

Après avoir brièvement rappelé le procédé de dosage décrit dans le travail précédent, les auteurs exposent un nouveau moyen de mesure actinométrique, basé sur la quantité d'indigo détruite par l'insolation. On commence par préparer des normes d'indigo, petit bleu, bleu moyen et bleu foncé, détermine par dosage à l'acide acétique la quantité d'indigo fixé sur le tissu par unité de surface. On insole ensuite, par tâtonnement, ces normes jusqu'à destruction du quart, de la moitié, des trois quarts de l'indigo en présence. On détermine ensuite la quantité d'indigo resté intact sur ces échantillons, par unité de surface ; connaissant la quantité primitive d'indigo, on en déduit celle qui a été détruite par les rayons solaires. On crée ainsi, une fois pour toutes, des types dont on connaît exactement la valeur d'insolation et qui servent à évaluer par comparaison, avec toute l'exactitude que l'œil comporte, la valeur d'une insolation quelconque faite pendant une période donnée sur les normes d'indigo.

Connaissant la valeur de l'unité actinique, par rapport à la quantité d'indigo détruit, on arrive à rattacher ces insolations à une base scientifique.

Les auteurs cherchent à réaliser cette détermination au moyen de l'appareil Marchand et admettent provisoirement, comme unité actinique, le centimètre cube d'acide carbonique, dégagé par centimètre carré de surface d'insolation et ramené à 0°, à la pression de 760 millimètres. Les essais d'insolation se font sous verre, en présence des trois normes d'indigo et avec le contrôle de l'appareil Marchand ; on arrive ainsi à exprimer la valeur d'une insolation en fraction de grammes d'indigo détruit par mètre carré et en centimètres cubes d'acide carbonique dégagés par centimètre carré d'insolation ; rien n'est plus facile que de traduire cette dernière donnée en calories ou en toute autre unité actinique, si l'on veut donner une expression scientifique à ce genre d'expériences.

Les chiffres moyens résultant de nombreuses expériences sont les suivants :

	Perte d'indigo par mètre carré	Volume d'acide carbonique dégagé par centimètre carré de surface d'insolation et pour un même poids d'indigo détruit	
Insolation 1/4	— 0,166 grammes	78,00 centimètres cubes	pour le 1er quart
» 1/2	— 0,25 »	79,05 »	pour le 2e quart
» 3/4	— 0,36 »	123,05 »	pour le 3e quart

L'écart considérable des indications de l'appareil Marchand entre la seconde et la troisième insolation est dû, incontestablement, à l'enduit protecteur formé par les produits de destruction de l'indigotine, qui restent en présence pendant la durée de l'expérience.

Les auteurs donnent des détails très précis sur le fonctionnement et la marche de l'appareil Marchand et ont enregistré les expériences actinométriques faites avec cet appareil pendant une série de mois d'été, d'automne et d'hiver, afin que l'on puisse se rendre compte des variations qui se produisent d'un jour à l'autre dans cet ordre de phénomènes. Les écarts diurnes considérables entre les effets actiniques maximum et minimum qui se produisent dans l'espace d'un mois, par exemple, en août 1897 : maximum d'acide carbonique dégagé en une heure, 6,20 c. c. minimum 0,09 c. c. démontrent à quel point est vicieux le système généralement employé et qui consiste à définir la résistance d'une couleur par le nombre de jours d'exposition à la lumière qu'on lui a fait subir.

M. P. Dosne présente un mémoire volumineux sur un essai d'actinométrie appliqué à la détermination de la solidité des couleurs à la lumière. L'auteur ayant demandé à le revoir pour le compléter, l'a résumé, pour prendre date, dans les quelques lignes suivantes :

Déterminer, sous forme de tables pour la latitude du lieu de l'essai et pour tous les jours de l'année (que l'on suppose à ciel parfaitement pur) : la force solaire moyenne diurne, la force solaire de l'heure de midi, les intensités relatives de chaque heure du jour par rapport à celle de midi (l'auteur, comme exemple, a dressé ces tables pour les latitudes de Rome, Paris, Saint-Pétersbourg, Mulhouse). L'unité

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, novembre 1897, p. 862.
(2) Voir *Moniteur Scientifique*, septembre 1898, p. 672.

photochimique adoptée est le *phote*, qui est le produit de la durée du jour moyen par le dégré actinométrique conventionnel de Montsouris, autrement dit celui marqué par un instrument construit et gradué de telle façon qu'il marque, pour des journées de 12 heures, une moyenne diurne de 100° en dehors de notre atmosphère.

L'expression rationnelle de la solidité d'une couleur à la lumière s'énonce en photes et non plus en jours d'insolation : des échantillons exposés trois jours aux radiations solaires avant qu'ils se soient fanés, seront donc cotés, si le ciel est parfaitement pur pendant ce temps, par le nombre des photes correspondant des tables, mais comme cet état météorologique est exceptionnel, il suffira, par une mesure actinométrique, de déterminer le coefficient de sérénité des jours ou des fractions de jour pendant la durée de l'essai pour l'appliquer comme facteurs au nombre de photes des tables.

Si, pour les trois jours x, y, z les coefficients sont 0,3, 0,7, 0,4, la solidité sera exprimée par $[0{,}3\ p + 0{,}7\ p' + 0{,}4\ p'']$ photes, $p\,p'\,p''$ étant les photes des tables pour les jours $x\ y\ z$.

En supposant qu'au lieu d'être exposés tous les jours, les échantillons ne le soient que de 8 heures à midi, cette expression devient $\left[0{,}7\ m\ (i_9 + i_{10} + i_{11}) + 0{,}3\ m'\ (i'_9 i_{10}' i_{11}') + 0{,}4\ m''\ (i_9'' i_{10}'' i_{11}'')\right]$ photes, $i_9\ i_{10}\ i_{11}$, $i_9'\ i_{10}'\ i_{11}'$, $i_9''\ i_{10}''\ i_{11}''$, étant les intensités de la 9me, la 10me et la 11me heure par rapport à celle de midi des jours x, y, z, $m\ m'\ m''$ étant les intensités de l'heure de midi pour les jours x, y, z.

Pour déterminer le coefficient de sérénité, on se sert d'un thermoactinomètre à distillation à lecture directe ou de tout autre actinomètre réglé pour qu'à l'aide d'un facteur approprié il donne, pour les jours parfaitement purs, un chiffre équivalent à celui des tables. On peut aussi s'en dispenser dans les pays où des mesures actinométriques régionales diurnes ou mieux trihoraires seraient publiées sous forme de coefficients de sérénité dans les journaux quotidiens, comme on le fait pour la température, la pression, etc.

Pour appliquer cette méthode à l'établissement d'une liste de la solidité comparée des couleurs existantes, il faut s'entendre sur la hauteur du ton moyen qui doit caractériser tacitement chaque couleur, soit par des types cherchés et repérés sur un spectre solaire de dimension convenue, soit par un procédé colorimétrique s'adaptant à des colorants très bien définis et parfaitement dosés. Le moment peu précis du fanage d'une couleur entraînant fatalement une erreur variable avec chaque observateur, il s'ensuit qu'on est autorisé à se servir de mesures actinométriques qui n'ont pas une rigueur absolue et à négliger les différences résultant de la mesure des radiations solaires par leur effet thermique et non chimique, l'une et l'autre méthode d'ailleurs appliquée à la complexe lumière blanche n'étant pas exempte de critique.

M. Cam. Schœn rend compte de l'examen du pli cacheté N° 787, de M. E.-A. Fourneaux (séance du 13 avril 1898) et de la note additionnelle. Ces plis contiennent deux formules de couleur servant à obtenir des imitations de genre broché sur tissu.

La première formule :

5 kilogrammes d'amidon blanc.	1/2 litre de cire du Japon.
5 litres d'eau.	ajouter à froid :
30 » d'eau d'adraganthe.	30 litres d'eau d'albumine de sang.
50 » de précipité WP.	10 » d'eau d'adraganthe.
5 » de soude caustique à 25°.	5 » de glycérine.
5 » d'essence de térébenthine.	

Précipité WP

2 kilogrammes de colophane.	dissoudre et ajouter :
1 4/10 litre de soude caustique à 25°.	1 kilogramme de sulfate d'alumine.
20 litres d'eau.	10 litres d'eau.

donne sur noir ou nuances foncées un effet de broché assez joli et ne durcissant pas le tissu.

Avec la seconde formule, on peut obtenir un effet analogue sur blanc ou nuances claires :

2 kilogrammes de blanc de zinc préparé.	1 litre d'eau d'adraganthe.
2 litres de phosphate d'alumine en pâte.	1 » d'eau d'albumine d'œufs.

Blanc de zinc préparé

30 kilogrammes de blanc de zinc.	10 litres d'eau d'albumine de sang.
2 litres d'huile de coton.	56 » d'empois d'amidon.

L'addition de phosphate d'alumine donne un blanc couvrant assez bien. Les deux couleurs résistent au lavage et se prêtent à la fabrication de genres bon marché.

Lecture est donnée d'un pli cacheté, N° 958, de M. Paul Dosne, à Aglié, déposé le 10 mars 1897 et ouvert, sur sa demande, dans la séance du 29 juillet 1898. L'auteur décrit un procédé d'impression de couleurs métalliques au rouleau, adapté spécialement pour le genre réserve sous noir d'aniline.

On mélange à de la gélatine chaude à 20 % la moitié de son poids de poudre métallique, de préférence l'aluminium, ajoute 200 grammes d'acétate de soude par litre, imprime à chaud, avec un rouleau préalablement chauffé, sur tissu préparé en noir d'aniline, et vaporise. L'enlevage brillant obtenu est très délicat et nécessite des modifications dans le traitement ultérieur du tissu. La gélatine concentrée n'étant imperméable qu'à chaud, on la coagule, sans obtenir toutefois une grande résistance, par un rapide passage à froid dans un bain d'alun à 5 % et de bichromate de potasse à 5 % ; ce dernier a pour but de porter le noir à son maximum d'intensité. (Le passage en soude ou craie est supprimé). Ensuite,

on rince au large à froid, savonne dans un bain de savon non alcalinisé et termine par un second et dernier rinçage. Cet article n'est lavable qu'avec beaucoup d'art.

Dans une lettre du 16 mai 1898, M. J. Meyer, de Brooklyn (N.-Y.), informe la Société qu'il a imaginé un système de production de photographies inaltérables sur tissus. La fixation de l'argent se fait sans l'aide de développateur, à n'importe quelle lumière ; l'auteur se déclare prêt à communiquer son procédé aux intéressés.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Procédé nouveau pour fabriquer l'acide chlorhydrique pur (1).

Par **M. Le Roy**

Je prends date pour ce pli cacheté (n° 269) déposé à la Société Industrielle de Rouen, le 2 mai 1890, du procédé suivant : ce procédé a déjà été décrit par moi, dans un pli cacheté déposé à l'Académie des Sciences, et accepté le 2 décembre 1889, sous le n° 4477. Ayant introduit depuis quelques perfectionnements dans les appareils, je les relate ici.

Le principe de ce nouveau procédé consiste — étant donné l'acide chlorhydrique commercial déplacé par l'acide sulfurique ordinaire, selon les procédés connus, méthode qui permet d'obtenir l'acide chlorhydrique pur, mais contenant encore des traces d'arsenic — à rendre ce procédé si simple et si commode absolument efficace en enlevant ces traces d'arsenic. On arrive à ce résultat actuellement, en purifiant au préalable de leur arsenic, les acides chlorhydrique et sulfurique mis en œuvre, d'où précipitations, décantations, filtrations longues, dispendieuses et délicates. J'arrive très simplement à ce résultat par un procédé physique consistant à soumettre le gaz HCl dégagé par les acides sulfurique et chlorhydrique arsenicaux — gaz que l'on recueille ensuite dans l'eau distillée, selon les méthodes connues — en soumettant, dis-je, ce gaz chlorhydrique préalablement desséché à une légère compression suivie d'*une détente*, simultanément avec un *abaissement de température*.

Dans ces conditions, le gaz HCl déplacé et pur, mais arsenical, abandonne son arsenic. En effet, le chlorure d'arsenic se liquéfiant vers — 20° centigrades, se condense dans l'appareil approprié, le gaz HCl passant inaltéré.

L'appareil que j'emploie consiste (2) ;

En une bonbonne B, tourie, bâche en pierre de Volvic, d'une capacité variable, présentant trois tubulures, T_1 T_2 T_3. Ce récipient B est rempli d'acide chlorhydrique commercial à 20°-21° B. L'acide sulfurique ordinaire à 66° B., arrive d'un bassin situé à une hauteur convenable, par le tube à robinet communiquant avec la tubulure T_1. La tubulure T^2 porte un tube avec robinet de verre et un bouchon. La tubulure T_3 munie d'un bouchon de caoutchouc et d'une allonge en verre, communique avec la suite de l'appareil.

Le récipient B est placé dans un bain-marie ou un bain de sable. On fait couler par petit filet l'acide sulfurique dans le récipient B ; le gaz HCl est mis en liberté, il sort par la tubulure T_3 et se lave dans trois flacons F_1 F_2 F_3, le premier vide, les deux suivants remplis d'acide sulfurique concentré, destiné à dessécher le gaz. Le gaz passe ensuite dans trois flacons F_4 F_5 F_6, contenant : F_4 de l'acide sulfurique, F_5 vide, F_6 du chlorure de calcium fondu. Ce dernier flacon F_6 porte un manomètre à mercure M_1. Le gaz passe alors dans un tube de caoutchouc assez long et dans une éprouvette en verre mince E remplie de mercure. Cette éprouvette porte un manomètre M_2 ; le tube abducteur de verre relié par un caoutchouc permet, en faisant *varier son enfoncement dans le mercure*, d'obtenir une *compression variable* dans la première partie de l'appareil.

Après barbottage à travers le mercure de l'éprouvette, le gaz *se détend* et entre dans une série de tubes de verre (R), très minces, remplis de substances inertes et inattaquables (pierre ponce, silex, amiante), destinées à augmenter les surfaces et à présenter *un support aux vésicules* de chlorure d'arsenic liquéfié. Ces tubes verticaux communiquent avec des flacons GG destinés à recueillir le chlorure d'arsenic, le gaz arrive au sortir des tubes dans un grand flacon vide, où il achève de se détendre. L'appareil, depuis les flacons F_4 F_5 F_6 jusqu'à ce grand flacon est immergé dans une bâche remplie d'une solution *refroidie entre — 20 et — 30° centigrades*. Au sortir de la bâche, le gaz est recueilli comme à l'ordinaire dans une série de flacons ou bonbonnes en grès vernissé, contenant de l'eau distillée, au besoin refroidie dans la bâche.

Je crois pouvoir revendiquer dans ce pli cacheté :

L'idée de la purification de l'acide chlorhydrique par *liquéfaction du chlorure d'arsenic* y contenu, liquéfaction obtenue par un *refroidissement* artificiel et l'emploi de la *détente* du gaz préalablement comprimé, selon le principe indiqué par M. Cailletet.

Certifié conforme au pli cacheté, Rouen, le 20 mai 1898.

Le Président du Comité de Chimie,
Signé : J. Reber.

---

(1) *Bulletin de la Société*, mai-juin 1898.

(2) Le schéma annexé au pli cacheté et déposé aux archives, n'étant pas indispensable pour la compréhension du texte, n'est pas reproduit ici.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe — IIe PARTIE

Livraison 683 NOVEMBRE Année 1898

LES INDUSTRIES CHIMIQUES A L'EXPOSITION NATIONALE SUISSE GENÈVE 1896 (1)

Par **M. Frédéric Reverdin**, président du Jury du Groupe, rapporteur.

Nous tenons dès le début à remercier toutes les personnes qui ont bien voulu faciliter notre tâche en nous fournissant les renseignements qui nous étaient nécessaires, MM. les exposants tout d'abord, dont la plus grande partie ont bien voulu nous seconder par leurs réponses à un questionnaire rédigé en vue de notre rapport, puis quelques fabricants qui tout en n'ayant pas exposé ont eu aussi l'obligeance de répondre à notre questionnaire.

Nous avons consulté les statistiques officielles et nous avons trouvé de précieux renseignements dans les excellents résumés annuels publiés dans le « Bericht über Handel und Industrie der Schweiz » par les soins de l'Association suisse du commerce et de l'industrie ainsi que dans une brochure publiée à l'occasion de l'Exposition par M. G.-F. Jaubert (2) sous les auspices de trois importantes fabriques de matières colorantes artificielles.

La définition même de ce qu'on entend par « industrie chimique » est difficile à établir et si nous voulions prendre en considération toutes les industries utilisant des procédés chimiques que nous pourrions rencontrer en Suisse, nous serions obligés de faire des incursions fréquentes dans d'autres groupes ; nous trouverions en effet quelques-uns de leurs produits dans le groupe des aliments, dans celui de la céramique et des ouvrages en ciment, dans celui des matériaux de construction, des métaux, du cuir, du papier, etc., etc., où ils ont été réunis avec raison, mais on comprendra que nous devons nous borner dans le présent rapport à tenir compte des industries chimiques seules qui ont été classées dans le Groupe 28. Ces industries se subdivisent en un certain nombre de sections que nous serons obligés de traiter séparément, en suivant autant que possible le programme qui nous a été remis pour servir de guide à l'élaboration des rapports techniques ; mais avant d'aborder ce classement nécessaire, nous tenons à dire quelques mots, d'une manière tout à fait générale, sur l'ensemble soit de l'exposition même du Groupe 28 soit de l'industrie chimique suisse.

A peu d'exceptions près, toutes les industries chimiques existant en Suisse étaient représentées à notre exposition ; grâce aux soins de notre dévoué président du Comité de Groupe, M. le professeur Græbe, elles s'y trouvaient groupées de telle manière que leur ensemble présentait un caractère instructif que l'on ne saurait trop chercher à faire ressortir dans une exposition. Pour ce qui concerne les exposants eux-mêmes, il serait désirable, aussi bien dans leur intérêt que dans celui du public, qu'ils présentassent leurs produits d'une manière encore plus démonstrative en indiquant les différentes phases de leur fabrication, les applications diverses auxquelles ils sont destinés ou en fournissant au moyen de brochures des renseignements instructifs. Un certain nombre d'exposants de notre Groupe se sont efforcés de le faire ; ils ont droit à toute notre reconnaissance car ils ont ainsi contribué à attirer les visiteurs et à les instruire, mais nous avons encore beaucoup de progrès à faire dans cet ordre d'idées. Les expositions de la « Collectivité bâloise » dont nous aurons l'occasion de parler au sujet des matières colorantes, de MM. Schnorf frères, de MM. Oscar Neher et Cie, de MM. G. Flipo et Cie, de la Société chimique des Usines du Rhône, de la Fabrique d'engrais de Fribourg et Renens et de bien d'autres qu'il serait trop long d'énumérer nous ont montré la voie dans laquelle nous voudrions voir à l'avenir les exposants s'engager.

(1) Extrait du Rapport technique publié par ordre du Haut Conseil Fédéral Suisse, Genève, 1898, Imprimerie Kündiq et fils.

(2) *Historique de l'industrie suisse des matières colorantes artificielles.* Genève, 1896, chez Georg et Co.

Il serait bon aussi, au point de vue instructif, que le public trouve dans un groupe comme celui de la chimie, où la vue seule des objets exposés ne suffit pas pour en faire comprendre le but et la valeur, des personnes compétentes pouvant lui fournir les explications désirables ; il y a là encore, nous semble-t-il, une lacune à combler pour une prochaine exposition.

Enfin, si un grand nombre d'exposants ont su présenter leurs produits d'une manière avantageuse aux regards des visiteurs en donnant tous leurs soins à l'arrangement artistique de leurs vitrines, il y en a trop pour lesquels ce cachet artistique est encore lettre morte ; ceux-là doivent faire de nouveaux efforts pour lesquels ils trouveront dans le succès de justes compensations.

Si nous jetons maintenant un coup-d'œil sur l'ensemble des industries chimiques en Suisse, ce n'est pas sans un certain orgueil que nous constatons la vitalité très grande de quelques-unes de ses branches : la Suisse, en effet, se trouve dans une position peu favorable au développement de l'industrie chimique car elle ne possède ni mines de houille, ni matières premières ; elle n'a à sa disposition aucun cours d'eau navigable pour la mettre en communication avec les ports de mer qui pourraient l'approvisionner à bon marché de charbon et de matières premières telles que les minerais, les pyrites, le soufre, le salpêtre, les bois de teinture et cependant elle est arrivée à fournir à la consommation indigène, dans de bonnes conditions de prix et de qualité, la plupart des produits chimiques qui lui sont nécessaires et quelques-unes même de ses industries travaillent avec succès pour l'exportation.

La situation très honorable que certaines de ces industries occupent aujourd'hui en Suisse, dans l'ensemble de la production universelle, est due en premier lieu au développement qui a été imprimé à nos établissements d'instruction supérieure et en particulier à nos écoles de chimie, au contact facile dans notre pays et constant entre les hommes de science et les fabricants et aussi, il faut le dire, à l'énergie déployée par ces fabricants, énergie d'autant plus excitée et d'autant plus productive que les difficultés de la lutte sont plus grandes.

Nous devons, pour maintenir et améliorer notre position, diriger toute notre attention sur nos établissements d'instruction supérieure, faciliter le développement scientifique et faire en sorte que le mouvement scientifique et le mouvement industriel marchent toujours de pair. Pour ce qui concerne la chimie, nous voudrions voir l'enseignement chercher à développer toujours plus chez les étudiants, après que des bases solides ont été établies, les facultés d'observation, l'initiative, l'esprit de recherches personnelles, à défaut desquels, malgré tous les beaux diplômes ou grades qu'il pourra avoir acquis dans le cours de ses études, le jeune homme livré à lui-même au sortir de l'école, végétera dans une position secondaire.

Les découvertes et les progrès réalisés ces dernières années dans le domaine de l'électrochimie, pour les applications de laquelle la Suisse se trouvera dans une situation privilégiée, doivent engager l'Etat à veiller au développement de cette partie de notre enseignement chimique.

L'esprit d'association a aussi, sur la marche de nos industries chimiques, une heureuse influence ; c'est ainsi, par exemple, que la « Société suisse des industries chimiques,» dont le but est de contribuer au progrès de notre industrie et d'en défendre les intérêts, a rendu déjà bien des services aux fabricants en mettant au point leurs desiderata, en cherchant à les satisfaire, en étudiant les questions qui pourraient les intéresser. Il en est de même de l' « Association suisse commerciale et industrielle » et des « Chambres de commerce » des divers cantons et il n'est pas inutile d'insister sur le fait que les industriels ont tout intérêt à s'adresser à ces associations, en temps opportun, lorsque des questions pouvant intéresser leur industrie demandent à être étudiées, à mettre à profit les renseignements utiles qu'elles leur fournissent constamment et qu'elles sont toujours prêtes à leur donner. C'est le devoir des fabricants eux-mêmes d'encourager ce genre d'associations en prenant part à leurs travaux et en les secondant, par l'appui de leur expérience, dans la recherche du progrès.

Outre les causes que nous venons de signaler, on a souvent attribué le développement considérable d'une partie, tout au moins, de nos industries chimiques, au fait que notre législation fédérale en matière de brevets, ne les concerne pas et nous ne saurions omettre de dire quelques mots à ce sujet, d'autant plus que c'est une question qui a été souvent agitée dans le sein de la « Société suisse des industries chimiques » dont nous venons de parler. Cette position exceptionnelle a été accordée à l'industrie chimique à la suite d'une requête faite en 1881 par les intéressés eux-mêmes, requête dans laquelle ils faisaient ressortir les inconvénients d'une législation sur cette matière et les difficultés d'accorder en chimie les brevets au véritable inventeur.

« Dans l'industrie chimique, disait-on, une invention est dans la plupart des cas basée sur une « réaction déduite d'une série d'autres réactions qui dérivent les unes des autres ; celui qui arrive « à coordonner ces diverses réactions obtient un brevet et en retire seul un avantage tandis que « ceux qui par leurs travaux préparatoires ont souvent un droit encore plus grand à l'invention, « non seulement ne peuvent point participer aux bénéfices du brevet mais sont encore placés dans « une position défavorable, la prise du brevet leur enlevant la perspective de développer et de « coordonner jusqu'à l'invention les diverses parties dont elle se compose. »

Nous lisons plus loin dans cette requête : « Les expériences faites en Allemagne depuis la mise

« en vigueur de la loi allemande sur les brevets en 1877 démontrent de la manière la plus évi-
« dente qu'une loi pour la protection des inventions concernant l'industrie chimique n'est pas dé-
« sirable » et « en jetant un coup-d'œil sur les découvertes faites dans le domaine de la chimie
« industrielle et en particulier de la fabrication des couleurs artificielles, on voit que la plus
« grande partie des inventions ont été faites dans les pays ne possédant pas des lois de protection
« ou n'ayant que des lois inefficaces. »

Quelle que soit l'opinion que l'on puisse avoir au sujet des brevets, il faut reconnaître que si quelques-uns des arguments invoqués en 1881 gardent pour nous toute leur force aujourd'hui, les expériences faites par nos voisins, en particulier par l'Allemagne depuis cette époque et depuis la révision de sa loi sur les inventions en 1891, démontrent à l'évidence que l'influence des brevets n'est pas aussi néfaste qu'on le supposait alors. L'Allemagne, en effet, est sans contredit à la tête du mouvement au point de vue des industries chimiques, et si elle doit cette position à des causes multiples, à son organisation scientifique et industrielle en particulier, sa législation en matière de brevets, loin d'avoir été une entrave, a sans doute aussi contribué à son remarquable développement. Si l'on admet que la protection des inventions peut avoir une heureuse influence sur le progrès industriel, il est encore une autre raison qui pourrait nous faire désirer de voir notre législation fédérale s'étendre aux industries chimiques, c'est le fait que nos nationaux peuvent faire protéger leurs inventions à l'étranger tandis que nous ne pouvons, dans l'état actuel, accorder aux étrangers la réciprocité. C'est une position anormale, nous le reconnaissons, qui peut à un moment donné gêner notre gouvernement dans ses négociations au sujet des traités avec les Etats étrangers ; elle a déjà donné lieu à des récriminations, très exagérées du reste, qui ont été réfutées en leur temps et sur lesquelles il n'y a pas lieu de revenir. Disons seulement que la « Société suisse des industries chimiques » a examiné dernièrement à nouveau la question des brevets en ayant soin dans son enquête de prendre l'avis non seulement des industriels de notre pays, mais aussi d'industriels compétents travaillant dans les pays où les inventions chimiques sont protégées. Il est résulté de cette enquête que si quelques fabricants de matières colorantes sont aujourd'hui, en principe, favorables aux brevets tout en ne se dissimulant pas la difficulté de pouvoir élaborer sur cette matière une loi satisfaisante, d'autres fabricants y sont tout à fait opposés. La question est donc restée à l'ordre du jour ; l'obstacle principal, pour arriver à une solution satisfaisant le plus grand nombre, gît dans l'élaboration même d'une loi réellement bonne, qui donne suffisamment de garanties, qui assure aux brevets une valeur réelle et qui surtout soit d'une application appropriée à notre petit pays et à nos ressources.

En présence des difficultés très sérieuses que présente la législation en matière de brevets pour ce qui concerne spécialement la chimie, une entente internationale, sur cette partie tout au moins de la législation générale, pourrait seule, nous semble-t-il, amener à une solution satisfaisante. Mais peut-on, sans être traité d'utopiste, en entrevoir la réalisation ?

Pour en revenir à notre point de départ, nous engageons ceux qui se plaisent à attribuer la cause principale de la grande extension en Suisse de l'industrie des matières colorantes, à l'absence des brevets d'invention, à bien mettre dans la balance la part, toute modeste soit-elle, qui revient à notre pays dans les découvertes scientifiques ayant contribué au développement général de cette belle industrie :

Nous diviserons de la manière suivante, pour les traiter séparément, les industries chimiques exploitées en Suisse et représentées à notre Exposition nationale.

1. Grande Industrie chimique ; produits chimiques proprement dits. — 2. Engrais chimiques. — 3. Allumettes et explosifs. — 4. Laques et vernis. — 5. Matières colorantes et artificielles. — 6. Matières colorantes végétales. — 7. Savons, bougies, articles de cire et articles de parfumerie. — 8. Colle, gélatine, matières amylacées. — 9. Encres. — 10. Huiles, graisses, cirages. — 11. Divers.

I. — Grande Industrie chimique

Produits chimiques proprement dits. — La « grande Industrie chimique » comprenant la fabrication des acides minéraux, du chlore et des alcalis, produits qui servent de base à la préparation de toutes les autres substances chimiques, n'a pu jusqu'à notre époque se développer dans notre pays qu'en une certaine mesure, par suite de sa situation géographique défavorable et de son manque de matières premières nécessaires, en particulier de la houille. Cette industrie ne peut songer qu'à satisfaire la consommation indigène, l'exportation lui est fermée à cause des gros frais de transport et des emballages coûteux et aussi par le fait que la concurrence étrangère travaille dans de meilleures conditions économiques ; les bénéfices que l'on peut réaliser dans une fabrication de ce genre sont nécessairement limités, d'autant plus que les méthodes sont connues de longue date et que les rendements ne peuvent guère être améliorés au-delà de la limite atteinte.

Aussi voyons-nous la grande Industrie chimique représentée à notre exposition par une seule maison, celle de MM. Schnorf frères, à Uetikon (Zurich), qui a su se maintenir et prospérer au milieu des grandes difficultés de sa situation, grâce à l'énergie, au savoir de ses chefs ainsi qu'à une sage et excellente administration ; on ne saurait trop faire ressortir les services qui ont été rendus aux autres industries chimiques par cet établissement.

Si nous voulons donc jeter un coup-d'œil sur le développement de la grande Industrie chimique en Suisse, nous n'avons qu'à résumer l'historique de la maison Schnorf frères et à comparer son développement actuel à celui qu'elle avait déjà atteint lors de l'Exposition de Zurich.

Une première fabrique d'acide sulfurique fut créée à Uetikon au commencement du siècle mais elle ne réussit pas à prospérer ; elle fut ensuite, en 1818, transformée en une petite fabrique de produits chimiques et spécialement de sulfate de cuivre que l'on préparait en utilisant les vieilles monnaies, puis on y installa de nouveau une petite chambre de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique et en 1830 on y adjoignit la préparation industrielle du sulfate et du carbonate de soude. Tant que l'on ne possédait comme moyen de transport que le roulage, on ne pouvait songer à un développement de cette industrie, forcée de s'approvisionner au loin de ses matières premières, telles que le soufre, le salpêtre, le sel marin, etc. Mais à mesure que les moyens de transport se transformaient et s'amélioraient, en particulier depuis l'ouverture de la ligne de chemin de fer Zurich-Bâle, on vit les affaires augmenter et se développer de plus en plus.

Pour arriver au résultat atteint par la fabrique d'Uetikon, il n'en fallait pas moins des aptitudes spéciales et une grande connaissance des conditions d'une bonne exploitation, car cinq autres fabriques créées dans la première moitié du siècle à Horgen, Wädensweil, Winterthur, Schweizerhall et Aarau, ne purent subsister, et plus récemment deux établissements organisés à Wyhlen et à Altstetten eurent le même sort.

Le principal produit parmi ceux que la fabrique d'Uetikon fournit à la Suisse, à l'exception de Bâle et de la Suisse romande, est l'acide sulfurique. Elle fabrique aussi la soude par le procédé Leblanc — le procédé plus récent dit « à l'ammoniaque » ne pouvant être exploité avantageusement dans notre pays — ainsi que tous les produits qui rentrent dans ces deux importantes fabrications, tels que les acides nitrique, chlorhydrique, sulfureux, les sulfates, le sel de Glauber, la soude cristallisée et la soude calcinée ; elle prépare encore les sels d'alumine, de fer, d'étain, de zinc, etc., qui trouvent leur emploi dans la teinture, le blanchiment, l'impression, les fabriques de papier, etc. ; elle s'occupe depuis 1883 de la fabrication des engrais, des superphosphates de phosphorite et d'os et elle a été la première à fabriquer l'acide phosphorique liquide d'une concentration de 20 %, qui sert à l'amélioration des purins et à d'autres usages.

La grande Industrie chimique dans son ensemble n'a pas fait de progrès marquants en tant qu'applications de nouvelles découvertes ou transformations de procédés depuis 1883, mais elle a dû s'efforcer, pour pouvoir se maintenir malgré la baisse continuelle des prix de vente, de réduire constamment ses frais de fabrication.

Le tableau suivant montre dans quelle mesure s'est effectuée cette baisse qui a eu naturellement son influence sur les prix de tous les autres produits chimiques.

Prix moyen les % kilogs.

	1883	1896
Acide sulfurique à 66° Bé	Fr. 12,00	Fr. 8,50
» nitrique à 36° Bé	» 48,00	» 30,00
» chlorhydrique	» 7.50	» 7,00
Sel de soude à 98/99 %	» 21,00	» 13,50
Cristaux de soude	» 10,50	» 7,50
Sel de Glauber	» 11,00	» 5,50
Chlorure de chaux	» 23,00 (1884)	» 22,00
Sulfate de fer	» 10,00	» 6,50
Sulfate de cuivre	» 59,00	» 49,00

Les chiffres suivants font ressortir le développement depuis 1883 de l'ensemble de la fabrication de MM. Schnorf frères :

	1883 (1)	1896
Production totale, en tonnes	9,000	25,000
Valeur totale en francs	900,000	1,500,000
Matières premières tirées de l'étranger, principalement de France, d'Allemagne et de Belgique, en tonnes		18 à 20,000
Valeur totale de ces matières premières en francs	600,000	1,000,000
Droits d'entrée payés sur les dites	5,000	8,000
Ouvriers	110	180
Employés	6	10
Chimistes	2	3
Chaudières à vapeur	2	6
Surface totale de chauffe	170 m²	500 m²
Moteurs	6	8
Chevaux vapeur	55	80
Surface des bâtiments	1 hectare	14,000 m²

(1) *Bericht über Gruppe 13. Chemische Industrie*, von Prof. Dr Lunge. Zürich, 1884, p. 18.

C'est principalement la production de l'acide sulfurique qui s'est développée considérablement depuis 1883 par suite de la consommation croissante des engrais dont la maison d'Uetikon a entrepris cette même année la fabrication ; elle entre naturellement pour une bonne part dans les augmentations données par le tableau ci-dessus ; à quelques exceptions près, les autres produits sont restés à peu près stationnaires.

Pour ce qui concerne l'acide sulfurique, la production est montée de 6 à 7 000 tonnes qu'elle était en 1883 à 16 000 tonnes (acide des chambres) ; elle est fournie actuellement par quatre systèmes de chambres de plomb d'une contenance de 16 000 mètres cubes tandis qu'en 1883 elle était fournie par deux systèmes de chambres d'une contenance de 8 820 mètres cubes ; un cinquième système en construction permettra prochainement d'élever la production à 30 000 tonnes.

Il a été apporté, dans l'établissement des systèmes de chambres de plomb, des perfectionnements qui permettent une absorption plus complète des gaz, qui en limitent la perte à un minimum ne pouvant plus nuire aux cultures des champs avoisinants et abaissent la consommation du charbon et de l'acide nitrique.

Les industries chimiques demandant de plus en plus des acides sulfuriques très concentrés, renfermant de 96 à 98 $^0/_0$ d'acide monohydraté, on a apporté aussi des perfectionnements dans le matériel de concentration des acides, c'est ainsi qu'à Uetikon on concentre l'acide dans des récipients en platine doré, ce qui réduit la déperdition du platine.

La fabrication de l'acide nitrique a aussi augmenté depuis 1883 par suite de la consommation du mélange sulfo-nitrique pour la préparation des explosifs et de la soie artificielle ; on a aussi apporté dans cette fabrication quelques perfectionnements, spécialement pour ce qui concerne la concentration des acides.

La production de l'acide chlorhydrique en revanche ne s'est pas développée, la transformation en soude du sulfate de soude que l'on obtient comme sous-produit ne laisse pas de bénéfices et les autres débouchés sont peu importants ; il en est de même d'un certain nombre de sels métalliques et de produits chimiques employés dans le blanchiment, la teinture et l'impression ; on a adjoint à ces anciennes fabrications celles du sulfate d'alumine pur et du sulfate d'ammoniaque, ce dernier retiré des eaux dés usines à gaz.

Si la fabrique d'Uetikon est le seul établissement s'occupant en Suisse de la fabrication de l'acide sulfurique et de la soude, il existe encore un certain nombre de fabriques produisant les sels de fer, d'étain, de zinc, de cuivre, les cristaux de soude, en un mot la plupart des produits chimiques proprement dits. Parmi les industries nouvelles qui se sont installées en Suisse depuis 1883, nous signalerons entre autres la fabrique de chlorate de potasse à Vallorbes, des fabriques d'acide carbonique liquide (E. Bürgin, à Bâle ; la « Carbonique suisse », à Zurich et à Berne), ainsi qu'une fabrique d'eau oxygénée (Georges Flipo et Cie, L. Salzmann et Cie successeurs, à Othmarsingen), produit servant au blanchiment.

Le développement de la grande Industrie chimique, tel qu'il apparaît lorsqu'on compare sa force de production actuelle à celle qu'elle atteignait lors de l'Exposition de Zurich, n'est pas sans avoir été soumis à quelques fluctuations dont on trouve le détail dans le « Bericht über Handel und Industrie der Schweiz. »

Outre MM. Schnorf frères dont nous venons de parler, quelques fabricants de produits chimiques proprement dits ont pris part à notre Exposition.

M. E. Bürgin, à Bâle, fabricant d'acide carbonique liquide, a exposé les cylindres métalliques au moyen desquels on transporte et on utilise ce produit.

La plus grande partie de sa production qui comporte environ 24 000 kilogrammes par an, est utilisée par les brasseurs et débitants de bière et le reste trouve son emploi chez les fabricants d'eaux gazeuses ainsi que dans l'industrie chimique ; la fabrication a décuplé depuis la création de cette maison en 1884 et le prix de l'acide carbonique liquide qui était alors de 3,50 fr. le kilogramme n'est plus aujourd'hui que de 1,25 fr.

MM. G. Flipo et Cie (L. Salzmann et Cie successeurs), à Othmarsingen, nous ont présenté l'hydrate de baryte et le blanc fixe ainsi que l'eau oxygénée avec la démonstration de tous les emplois que l'on peut faire de ce puissant décolorant dans le blanchiment de la laine, de la soie, de la paille, des plumes, etc. Cette maison, créée en 1894, peut produire jusqu'à 6 000 kilogrammes par jour d'eau oxygénée à 10-12 volumes ; elle travaille actuellement à raison de 2000 kilogrammes, ce qui lui permet de satisfaire sa clientèle suisse s'occupant du blanchiment de la soie et de la paille.

Ce produit lutte en Suisse contre celui qui est fourni par la concurrence allemande et française, lequel n'a que 2 francs de droit d'entrée à payer ; d'autre part, il ne peut être exporté en Italie, le droit d'entrée étant pour ce pays de 4 francs les 100 kilogrammes, ce qui représente 12 $^0/_0$ environ de la valeur. Il a aussi à lutter contre un autre produit de provenance anglaise, le peroxyde de sodium.

Nous avons encore à signaler, dans le Groupe 28, la présence de deux maisons qui, à côté de la fabrication des produits pharmaceutiques dont il sera question dans la seconde partie de ce rapport, s'occupent aussi de la préparation de produits pour l'industrie.

L'important établissement de M. B. Siegfried, à Zofingue, fournit aux industries de l'apprêt, de l'impression, de la teinture, de l'électrochimie, des liqueurs et des parfums, les produits qui leur sont nécessaires ; il fournit aussi aux laboratoires scientifiques les produits pour les recherches chimiques et rend ainsi service à nos écoles de chimie qui sont de ce fait moins tributaires de l'étranger. La vitrine de cet exposant renfermait une fort belle collection de produits chimiques, organiques et inorganiques, dont la nomenclature serait trop longue.

M. B. Siegfried occupe pour la totalité de sa production dont les 2/3 sont consommés en Suisse, 75 à 80 ouvriers, 22 employés et 4 chimistes.

La maison beaucoup moins importante de M. le D[r] Alf. Curchod, à Nyon, fondée en 1892, s'occupe, en dehors de la fabrication des produits pharmaceutiques et des parfums synthétiques, de celle des substances destinées à la photographie et à l'agriculture, c'est-à-dire de la préparation des divers remèdes et insecticides dont la viticulture a eu malheureusement depuis quelques années à faire un si fréquent usage. Les matières premières employées sont pour la plupart tirées de l'étranger, en particulier de l'Allemagne ; cette maison exporte les 2/3 de sa fabrication.

La Fabrique de produits chimiques de Schweizerhall (Bâle), sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir à propos des engrais, a aussi exposé un certain nombre de produits chimiques pour l'industrie, tels que des cristaux de soude, du chlorure de zinc, du phosphate de soude qu'on utilise dans la teinture de la soie, du silicate de soude, des sulfates de cuivre, de fer, de soude, du sulfocyanure d'alumine qui trouve son emploi dans la teinture et dans l'impression.

En ne tenant compte que des établissements soumis à la loi fédérale sur les fabriques, on constate que l'industrie des produits chimiques proprement dits était incomplètement représentée à notre Exposition, car on compte en Suisse encore une dizaine d'autres maisons s'occupant de la fabrication des produits en question. Parmi celles-ci nous citerons dans le canton de Glaris, MM. Marty et Cie, à Ennenda, et Caspar Streiff, à Mitlödi, qui fournissent aux imprimeurs glaronnais les produits nécessaires à leur industrie, MM. Dietrich et Cie, à Zurich, qui s'occupent en partie des mêmes articles, C. Dändliker, à Jona (St-Gall), Ed. Siegwart, à Pratteln (Bâle).

Une seule fabrique d'acide carbonique liquide était représentée tandis qu'on en compte encore quatre en Suisse, parmi lesquelles celles de « La Carbonique Suisse, » à Zurich et à Berne, de MM. Emile Grote et Cie, à Bâle et de M. Schmid, à Zurich. La production totale de la Suisse en cet article s'élèverait à 300 000 kilogrammes environ par an dont la plus grande partie est consommée dans le pays. Enfin la Société électrolytique de Vallorbes (Vaud), fondée en 1889, fabrique avec succès par voie électrolytique le chlorate de potasse ainsi que les persulfates ; elle exporte presque toute sa production de chlorate qui atteint en importance la dixième partie de la production totale en cet article.

Cette liste est sans doute incomplète, mais elle montre cependant à peu près quelle est la proportion des exposants et des non exposants pour ce qui concerne les maisons d'une certaine importance.

Nous ne possédons pas des données suffisamment complètes pour établir d'une manière exacte la valeur de la production totale dans la classe des produits chimiques dont nous venons de parler, mais d'après celles que nous avons entre les mains, nous pouvons constater que la production a augmenté d'une manière très sensible depuis 1883, soit par l'établissement de nouvelles fabriques, soit par l'augmentation croissante du chiffre d'affaires de la plupart des anciennes maisons.

L'industrie suisse est loin de fournir à notre pays la totalité des produits chimiques qu'il consomme ; c'est ce qui ressort clairement du tableau suivant donnant d'après les statistiques officielles les quantités des principaux produits chimiques à l'importation, quantités auxquelles nous avons réuni celles de l'exportation.

	Années	Importation		Exportation	
		en 100 kil.	en fr. 1000	en 100 kil.	en fr. 1000
Soude calcinée	1885	30,688	614	211	4
	1890	49,186	787	2	—
	1895	60,015	690	—	—
Soude et potasse caustiques, lessives de soude et de potasse	1885	13,990	1259	—	—
	1890	11,568	810	18	11
	1895	22,933	619	105	4
Potasse (carbonate de potassium)	1895	2,709	116	18	1
Acide sulfurique	1885	39,316	393	1233	18
	1890	24,388	219	2030	21
	1895	39,979	320	729	9
Acide chlorhydrique	1885	28,344	227	811	13
	1890	31,102	249	1454	15
	1895	49,760	299	890	11
Acide nitrique	1895	2 878	121	—	—
Chlorure de chaux	1890	18,307	366	146	5
	1895	11,078	233	137	4
Sulfates de cuivre, de fer et de zinc	1892	7,493	202	2738	47
	1895	9,800	309	1797	26
Sels d'étain	1895	945	85	320	32

Si l'industrie étrangère importe en Suisse des quantités aussi considérables, cela ne vient pas de ce que notre industrie est inférieure au point de vue de l'outillage et n'est pas à la hauteur des progrès actuels, le reproche serait absolument injustifié ; ce fait provient des causes que nous avons énumérées dans notre introduction, causes dont l'effet pourrait être atténué dans une certaine mesure en donnant satisfaction aux vœux exprimés par les fabricants eux-mêmes, vœux que nous allons résumer.

Il faudrait, en premier lieu, en tenant compte de la situation exceptionnellement défavorable de la Suisse au point de vue de l'approvisionnement des matières premières, que les frais de transport, spécialement des minéraux que l'on ne trouve pas en Suisse et de la houille, fussent réduits dans une notable proportion ; l'existence d'une grande partie de l'industrie suisse d'une manière générale et non pas seulement de l'industrie chimique, dépend du prix de la houille, et il est de toute nécessité d'arriver à l'abaisser par des réductions dans les tarifs de transport : la question des tarifs de transport est pour le développement de notre industrie une question capitale et absolument urgente à résoudre.

D'autre part toutes les matières premières ainsi que les produits dont la fabrication est impossible en Suisse doivent être exonérés des droits d'entrée ; nous savons que la plupart payent un droit très minime, mais il en est encore sur lesquels on pourrait faire une réduction, d'autant plus que la manière qui paraît peu équitable de percevoir les droits sur le brut au lieu de les percevoir sur le net, les augmente encore.

Sans entrer dans la voie d'un protectionnisme exagéré, ne pourrait-on pas obtenir tout au moins la réciprocité dans l'établissement des droits d'entrée en pays étrangers, pour les produits chimiques dont la fabrication a pu s'installer en Suisse ?

Enfin certains fabricants demandent que les gouvernements cantonaux soient plus coulants au point de vue des impôts pour les industries qui, en résumé, contribuent à la prospérité des localités dans lesquelles elles sont exploitées.

Il est du reste réservé sans doute à l'industrie des produits chimiques proprement dits de se développer en Suisse dans un avenir prochain par suite de la généralisation des méthodes électro-chimiques pour leur fabrication ; notre pays se trouvera alors dans une meilleure situation, l'énergie électrique pouvant y être obtenue à très bas prix, grâce à l'utilisation de la force motrice empruntée à nos nombreuses chutes d'eau. Il existe déjà des industries chimiques en Suisse qui travaillent électro-chimiquement et lorsque ces lignes paraîtront, il s'en sera probablement créé de nouvelles ; cette utilisation des forces naturelles viendra, il faut l'espérer, compenser en partie les conditions défavorables dans lesquelles nous nous trouvons actuellement et donner un nouvel essor à notre développement industriel.

II. — Engrais chimiques

La fabrication des engrais qui utilise une partie des produits de la « grande Industrie chimique » est une des branches qui s'est le plus développée en Suisse depuis l'Exposition de Zurich ; il existe actuellement plusieurs grandes fabriques dont les produits luttent avec succès contre les engrais de provenance allemande, belge ou française.

D'après les données que nous possédons, non seulement les fabriques qui existaient en 1883 ont vu depuis cette époque leur vente doubler, mais il s'est créé d'autres fabriques dont l'une d'elles seule introduit actuellement sur le marché jusqu'à 10 000 tonnes par an et l'on peut évaluer approximativement la production totale à 25-30 000 tonnes d'une valeur de 2 1/2 à 3 millions de francs.

Ce développement réjouissant est dû en premier lieu aux connaissances scientifiques toujours plus étendues qui, grâce aux efforts persévérants des nombreuses sociétés agricoles, ont pénétré de plus en plus dans l'esprit des cultivateurs de notre pays. Les associations agricoles ont eu en outre sur le commerce des engrais une influence bienfaisante en ce sens qu'elles suppriment entre le fabricant et le consommateur les intermédiaires au grand bénéfice de l'un et de l'autre ; elles pourvoient aux besoins des agriculteurs en leur procurant des engrais de qualité irréprochable et offrent aux petits consommateurs les avantages des achats en gros et au comptant. La régularité de la composition des engrais suisses qui fait honneur à nos fabricants et le contrôle auquel ils sont soumis dans des laboratoires spéciaux tels que les stations agricoles de Zurich, des cantons de Vaud et de Berne et bien d'autres encore, les font de plus en plus apprécier de nos agriculteurs qui recourent fort peu aux produits étrangers.

Comme on le sait, les trois substances principales qu'il est nécessaire de rendre au sol sont l'acide phosphorique, l'azote et la potasse ; c'est donc la teneur d'un engrais en ces trois éléments nutritifs qui en fixe la valeur et l'on comprend combien il est indispensable pour l'agriculteur de connaître exactement leur dosage dans les engrais qu'il emploiera, en quantités variables, selon la proportion des éléments nutritifs qu'il renferme et selon le degré d'épuisement du sol en l'une ou l'autre de ces substances.

L'agriculteur qui ne tient pas compte de ces deux facteurs, dosage des engrais et connaissance chimique et physique de son sol, s'expose infailliblement à des déboires.

Les trois éléments nutritifs dont nous venons de parler étant renfermés dans les engrais, encore faut-il les présenter dans un état tel qu'ils soient facilement assimilables par les plantes et c'est là qu'intervient le rôle de la chimie dans la fabrication des engrais et principalement dans celle des engrais phosphatés. Les fabricants ont dû peu à peu modifier et améliorer leurs procédés de préparation, de manière à donner à leurs engrais le maximum d'action, en suivant les indications données par les expériences des agriculteurs et les résultats obtenus ; c'est grâce à ce travail fait en commun que la fabrication des engrais a pu se développer dans notre pays d'une manière très satisfaisante.

Parmi les améliorations introduites dans cette fabrication, nous citerons les perfectionnements apportés dans les machines à broyer établies sur le principe de la force centrifuge, ce qui a permis de réformer les anciens pilons et meules qui employaient trop de force.

L'azote est généralement fourni par le salpêtre ou nitrate de soude qu'on tire du Chili et qui renferme 15 à 16 °/₀ d'azote sous forme d'acide nitrique ; le sulfate d'ammoniaque, produit secondaire des usines à gaz, renfermant 20 à 21 °/₀ d'azote est employé en moins grande quantité ; on utilise encore comme engrais azoté le sang desséché (10 à 13 °/₀ d'azote), la poudre de corne (13 à 15 °/₀), les déchets de laine, de soie, etc. (6 à 12 °/₀ rendus solubles et assimilables par un traitement à l'acide sulfurique.

La potasse est exclusivement fournie par les sels de Stassfurth, le chlorure de potassium renfermant 50 à 55 °/₀ de potasse, le sulfate de potassium 48 à 50 °/₀ et la kaïnite, minéral composé de sulfates de potassium et de magnésium et de chlorure de magnésium.

Enfin l'acide phosphorique est fourni par le superphosphate d'os, le superphosphate minéral et les scories Thomas qui contiennent 16 à 21 °/₀ d'acide phosphorique et proviennent de la déphosphoration de la fonte d'après le procédé inventé par les chimistes Thomas et Gilchrist.

Les agriculteurs ont longtemps préféré la poudre d'os, dont ils connaissaient l'origine, aux engrais minéraux ; ils l'ont peu à peu abandonnée, du moins pour l'emploi du printemps, et avec raison, car l'acide phosphorique qu'elle renferme s'y trouve dans un état peu soluble et son action est par conséquent extrêmement longue ; on transforme aujourd'hui la poudre d'os par un traitement à l'acide sulfurique en superphosphate d'os qui renferme, outre l'acide phosphorique soluble, une petite quantité (1 à 1 ½ °/₀) d'azote.

La poudre d'os ne suffisant pas pour la fabrication de la quantité nécessaire de superphosphate, on a recours aux phosphates minéraux (phosphorite, apatite) renfermant 20 à 40 °/₀ d'acide phosphorique, qu'on trouve en gisements énormes en Belgique, dans la Somme, en Algérie et en Floride ; ces gisements proviennent d'agglomérations d'infusoires, de poissons et de crustacés fossiles, l'acide phosphorique qu'ils renferment étant aussi sous une forme insoluble, il faut encore pour les transformer en superphosphates solubles les soumettre à l'action de l'acide sulfurique.

Par la combinaison des trois éléments nutritifs en proportions diverses, les fabricants d'engrais préparent en outre des mélanges s'adaptant aux différentes natures des sols et des plantes et rendent ainsi de grands services à l'agriculture.

La fabrication des engrais chimiques était représentée à notre Exposition par quatre importantes maisons parmi lesquelles celle de MM. Schnorf frères dont nous avons déjà parlé dans le chapitre précédent.

La Fabrique d'engrais de Fribourg et Renens, fondée en 1864 par MM. Dr Félix Castella et J.-E. Wicky, a été transformée en société par actions au capital de 150 000 francs en 1872 ; ce capital a été successivement augmenté puis porté à 675 000 francs en 1886, époque à laquelle cette fabrique a absorbé la Société vaudoise d'engrais chimiques ; elle possède une succursale à Grüze près Winterthur. Les deux fabriques occupent d'une manière permanente une cinquantaine d'ouvriers, nombre qui est doublé pendant la saison de consommation des engrais (février à avril). L'usine de Fribourg est actionnée par deux dynamos, système Thury, pouvant fournir 50 à 75 chevaux ; celle de Grüze par une machine à vapeur.

Une installation spéciale, établie depuis deux ans, permet, d'après un procédé perfectionné, de retirer la graisse des divers déchets organiques tels que la corne, le sang, la laine, le cuir qu'on utilise pour la fabrication d'engrais azotés.

Les matières premières employées par cette maison proviennent pour les 3/4 de l'étranger et entrent en franchise.

A part quelques wagons livrés dans les départements limitrophes, en Italie et en Autriche, la fabrique de Fribourg écoule toute sa marchandise en Suisse.

Outre les engrais dont nous avons parlé d'une manière générale, nous trouvons dans la vitrine de ces exposants du phosphate de chaux précipité, destiné à combattre chez le bétail le rachitisme et toutes les maladies qui proviennent d'un manque de phosphate dans l'économie ; les sulfates de cuivre et de fer pour la viticulture ; l'acide sulfurique à 52-54° B. utilisé pour fixer l'ammoniaque renfermé dans le purin ainsi que l'acide phospho-sulfurique à 10-20 °/₀ d'acide phospho-

rique qui sert au même usage en améliorant le purin par l'introduction d'un élément qui lui fait défaut.

La Fabrique de produits chimiques de Schweizerhall (Bâle), fondée en 1860, a entrepris en 1871 la fabrication des engrais chimiques, elle a acquis dernièrement la fabrique de Marthalen près Schaffhouse et possède en outre deux succursales en Allemagne. Elle occupe pour ses fabrications réunies de produits chimiques et d'engrais, 120 ouvriers, 25 employés et 2 chimistes ; sa production a triplé depuis 1883.

Nous trouvons dans la belle exposition de cette fabrique, outre les engrais chimiques usuels, une farine de viande Liebig pour le bétail, renfermant jusqu'à 90 % de protéïne et de graisse, dont l'emploi augmente la production du lait, de la viande et des œufs.

MM. Huber et Cie, à Märstetten, ont succédé en 1877 à MM. Isler et Ernst et sont établis à Märstetten depuis 1884. Outre la colle dont nous aurons l'occasion de parler plus tard, ces exposants nous présentent la poudre d'os, les superphosphates et les engrais usuels. Ils consomment pour leur production environ 800 tonnes d'os provenant de la Suisse ainsi que des phosphorites d'importation étrangère ; ils occupent, pour leur fabrication d'engrais chimiques, 10 à 40 ouvriers suivant la saison.

Les principales fabriques d'engrais chimiques ont, comme on le voit, tenu à honneur de participer à notre Exposition et ont rendu plus palpable encore le fait qu'elles sont en mesure de fournir à l'agriculture tous les produits dont elle peut avoir besoin ; la lutte qu'elles ont à soutenir contre la concurrence étrangère, et spécialement contre la concurrence allemande, est très intense et il serait déplorable pour notre pays qu'elles ne puissent conserver leurs positions.

Il est arrivé souvent que la concurrence allemande, qui cherche par tous les moyens à supplanter cette industrie pour écouler son trop plein, a offert en Suisse ses marchandises à qualité égale, meilleur marché qu'au-delà de nos frontières ; cela paraît à première vue un avantage pour l'agriculteur et en réalité c'en est un au moment même, mais le jour où, par ce procédé, la concurrence serait arrivée à ses fins, il est évident qu'il n'y aurait plus aucune raison pour elle de maintenir ses prix plus bas à l'étranger que sur son propre territoire et l'on verrait le prix des engrais augmenter au grand détriment de notre agriculture. L'agriculteur suisse a donc tout intérêt à encourager l'industrie nationale qui sert en quelque sorte de soupape de sûreté ; il faut que les syndicats agricoles se pénètrent bien de l'idée qu'en consommant exclusivement les produits suisses, ils font une œuvre sage et assurent l'avenir de leurs cultures.

L'État, de son côté, dont nous connaissons toute la sollicitude pour notre agriculture, doit pousser au développement des associations agricoles, des stations d'essais et d'analyse, à la diffusion des connaissances acquises sur le développement que l'agriculture peut atteindre par l'emploi judicieux des engrais, car c'est en améliorant toujours plus ses rendements plutôt qu'en ayant recours aux droits protecteurs qu'elle doit se maintenir.

Il faut aussi arriver à une connaissance aussi complète que possible au point de vue chimique et physico-chimique de tous les terrains susceptibles d'une exploitation agricole ; l'établissement de cartes agronomiques, comme cela se pratique dans les pays voisins, serait d'une grande utilité.

On devrait au besoin examiner s'il y a lieu, dans le cas particulier de l'industrie des engrais et en attendant que tous les desiderata soient comblés, d'assurer l'existence de nos fabriques d'engrais par des droits protecteurs sur les engrais fabriqués, la poudre d'os dégélatinée, etc.

Il va sans dire en outre que ce que nous avons dit dans le chapitre précédent, sur les modifications désirables dans les frais de transport, s'applique aussi à l'industrie dont nous venons de parler.

III. — Allumettes et explosifs

Nous n'avons malheureusement pas à noter, pour la fabrication des allumettes en Suisse, les progrès et le développement que l'on a constatés jusqu'ici dans les autres industries ; bien au contraire, la situation des fabricants d'allumettes n'est guère prospère et un certain nombre d'établissements ont même dû suspendre leur fabrication. C'est cependant une industrie dont on s'est fort occupé dans le but d'améliorer la situation des fabricants et des ouvriers et de leur faire prendre les mesures hygiéniques indispensables ; un grand nombre de rapports et de brochures de MM. les Inspecteurs fédéraux (MM. Dr Schuler, H. Rauschenbach, Etienne, Campiche, Nüsperli) montre jusqu'à quel point elle a attiré l'attention des autorités.

Les bénéfices réalisables dans l'industrie des allumettes, telle qu'elle est organisée actuellement, c'est-à-dire répartie entre un grand nombre de petits fabricants, sont minimes et les salaires des ouvriers y sont dérisoires.

Les allumettes de sûreté dont la fabrication et l'emploi sont à l'abri des inconvénients des allumettes phosphoriques sont sans doute destinées à les remplacer complètement dans un avenir plus ou moins rapproché et cela pour le plus grand bien de tout le monde.

La fabrication des allumettes n'était du reste représentée à notre Exposition que par une seule maison fabriquant les allumettes de sûreté, celle de MM. Bohy, Gallay et Cie, à Nyon, tandis que les fabricants d'allumettes phosphoriques, qui sont au nombre d'une trentaine, dont la moitié dans le canton de Berne, n'avaient pas jugé à propos d'exposer et, à part une honorable exception (M. J.-P. Obrist, à Bergün), aucun n'a répondu à notre circulaire.

La production moyenne de la maison Bohy, Gallay et Cie, qui n'était en 1890 que de 7000 boîtes par jour, s'élevait en 1894 à 20,000 boîtes et en 1896 à 35,000 boîtes ; de nouvelles installations permettront de la porter à 50,000, ce qui correspond, d'après ces fabricants, à peu près à la consommation de la Suisse.

Les produits de cette maison sont appréciés du public et peuvent soutenir la comparaison avec les marques étrangères dont il s'importe encore en Suisse une assez grande quantité ; on pourrait cependant encore améliorer le frottoir et les boîtes, le frottement un peu dur de ces allumettes détériore souvent le papier du frottoir et les boîtes pourraient être plus solides ; la qualité des allumettes elle-même est excellente.

La fabrication des explosifs s'est développée en Suisse au fur et à mesure des besoins, c'est ainsi qu'on a vu se fonder à Isleten (Uri), en 1873, pour le percement du Gothard, la fabrique de dynamite Nobel et en 1894 à Gamsen (Valais), la Société suisse des explosifs, en vue du percement du Simplon. Ces deux fabriques étant les seules importantes qui existent en Suisse et ayant toutes deux participé à notre Exposition, quelques mots sur chacune d'elles donneront une idée de l'état de cette industrie dans notre pays.

La Société anonyme de dynamite Nobel, à Isleten, avait exposé, comme celle de Gamsen, sous forme figurée, les explosifs à base de nitroglycérine, les dynamites faibles pour carrières, les gélatine-dynamites pour galeries, les gélatines-dynamites pour usages militaires ainsi que toutes les matières premières servant à cette fabrication et des modèles représentant les effets des explosions avec des charges variées dans des cylindres de plomb.

Parmi les progrès qui ont été réalisés par cette maison, signalons le remplacement des dynamites ordinaires à base de terre d'infusoires par les dynamites aux nitrates de potasse, de soude ou d'ammoniaque, la préparation des gélatine-dynamites, coton collodion dissous dans la nitroglycérine, et mélangé avec des comburants, ainsi que celle de la gélatine militaire, mélange de nitroglycérine, coton collodion, camphre, etc. Ces produits sont enveloppés dans un papier paraffiné, soudé dans un second bain de paraffine. L'encartouchage, qui se faisait autrefois à la main, puis avec des machines à piston, à hélice, à pression, mues par les ouvriers, se fait maintenant au moyen de machines à pression mues par la force électrique, ce qui assure un travail plus régulier et une plus grande sécurité pour l'ouvrier. La fabrique d'Isleten dont les produits se consomment entièrement en Suisse occupe une cinquantaine d'ouvriers, quatre employés, un chimiste ; elle possède une machine à vapeur de 28 mètres carrés de surface de chauffe et une turbine de 40 chevaux environ.

La Société suisse des explosifs, à Brigue, qui a été fondée en 1894 en vue du percement du Simplon et pour fournir à la Suisse tous les explosifs nécessaires aux travaux publics et à ses besoins militaires, a exposé tous les explosifs à base de nitroglycérine qu'elle fabrique dans son usine de Gamsen située à quatre kilomètres de l'entrée nord du tunnel projeté. Elle tire ses matières premières, acide sulfurique, nitrates, glycérine, de France et d'Allemagne et elle écoule pour le moment toute sa production en Suisse, mais le jour où le tunnel du Simplon sera percé, elle se trouvera dans une situation très favorable pour exporter ses produits, entre autres dans les pays d'outre mer où la consommation est considérable, puisqu'elle ne sera plus éloignée que de quelques heures du port de Gênes.

Les explosifs de cette société éminemment nationale sont déjà fort appréciés et l'usine en question est installée d'après les derniers perfectionnements accomplis dans cette dangereuse fabrication ; les exposants avaient illustré la représentation de leurs produits en y joignant le plan de leur usine conçu de la manière la plus rationnelle pour en faciliter l'exploitation et assurer la sécurité des manipulations.

L'usine de Gamsen occupe, suivant la marche des affaires, 40 à 50 ouvriers, cinq à six employés et un chimiste. Elle possède deux chaudières à vapeur d'une surface de chauffe de 50 mètres carrés et une turbine de 30 chevaux.

Avec ces usines bien installées, au courant des perfectionnements modernes, l'industrie des explosifs qui atteint déjà, d'après les renseignements qui nous sont donnés à titre confidentiel, un chiffre d'affaires très important, est susceptible de se développer encore en Suisse par le fait des débouchés nouveaux qu'elle peut entrevoir pour l'avenir ; elle a à lutter contre la concurrence étrangère et en particulier contre la concurrence belge. Un fabricant exprime le vœu qu'on augmente les droits d'entrée en Suisse, ce qui ne nous semble cependant pas justifié, le droit d'entrée de 50 francs les 100 kilogrammes nous paraissant constituer déjà une protection raisonnable. Un autre fabricant nous fait part, comme suit, de ses désirs qui méritent d'être examinés de plus près, bien que le transport de marchandises aussi dangereuses que les explosifs entraîne

nécessairement pour les compagnies de transport des frais et des mesures de précautions supplémentaires : « Il conviendrait de modifier très sensiblement le règlement des transports par che-« min de fer qui sont par trop onéreux quand les quantités à transporter sont inférieures à « 2.000 kilogrammes. Dans les conditions actuelles on est forcé pour le transport de petites quan-« tités de recourir au roulage ordinaire sur route et les usines, pour éviter ces difficultés, sont « obligées d'organiser des entrepôts régionaux qui grèvent leurs frais de vente. Les difficultés de « transport en outre favorisent la contrebande. Il serait donc urgent de mettre à l'étude un nou-« veau règlement sur les transports de matières explosibles permettant à l'industriel d'expédier « n'importe quelle quantité, en payant seulement pour le poids transporté, comme cela se fait « dans d'autres pays, par exemple en Belgique, Espagne, etc. » Le fabricant en question appelle même l'attention de l'administration sur le nouveau règlement qu'étudie en ce moment le gouvernement français dans le but de régler d'une façon générale la fabrication, la vente et le transport des explosifs ; les transports devraient pouvoir se faire dans des conditions analogues en Suisse.

IV. — Laques et vernis

Il s'est créé en Suisse depuis 1883, pour la fabrication des laques et vernis, quatre nouvelles fabriques. La consommation indigène de ces produits, qui intéressent les industries de la carrosserie, de la décoration, de la construction mécanique, du bâtiment, de la lithographie, de la peinture, etc., a augmenté dans une proportion bien plus considérable que l'importation des produits étrangers ; l'exportation qui n'est guère possible que dans quelques pays, étant donnés les droits prohibitifs, a peu varié. Voici du reste les chiffres concernant les laques et vernis de toute nature relevés dans les statistiques officielles :

Années	Importation		Exportation	
	En 100 kg.	En fr. 1000	En 100 kg.	En fr. 1000
1885	1972	493	249	63
1887	2237	481	388	87
1889	2410	332	535	146
1891	2882	377	305	73
1893	1992	389	162	41
1895	3125	599	334	64

En tenant compte des chiffres d'importation pour les matières premières et des renseignements qui nous sont fournis par quelques maisons, on peut estimer approximativement que la production a doublé depuis 1883.

Il a été réalisé depuis cette époque un certain nombre de progrès dans la fabrication des laques et vernis et quelques nouvelles branches ont été introduites, aussi est-on en droit de dire que cette industrie est aujourd'hui en mesure de satisfaire à toutes les demandes de la clientèle indigène en lui fournissant des produits qui, dans la plupart des cas, peuvent rivaliser avec les meilleures marques de la concurrence étrangère. C'est ainsi qu'on trouve maintenant en Suisse les vernis pour la reliure et la lithographie, les couleurs à l'huile en tubes pour la peinture décorative qu'on devait tirer autrefois de l'étranger ; ce n'est qu'après de nombreux essais et grâce à la persévérance des fabricants que ces nouvelles branches de leur industrie ont pu prospérer. Ils ont aussi créé quelques nouvelles marques en utilisant les matières colorantes artificielles, d'autre part ils ont profité des progrès réalisés dans l'analyse des huiles siccatives, ce qui leur permet d'en contrôler exactement la qualité ; les recherches chimiques, faites ces dernières années dans le champ des huiles siccatives, ont été utilisées dans l'industrie. Les perfectionnements apportés dans la fabrication de l'huile de lin qu'on obtient de plus en plus pure ont eu aussi une heureuse influence sur la qualité des produits pour lesquels on l'emploie.

L'importation de cette matière première a doublé depuis 1885, elle a été en 1895 de 20.000 quintaux métriques.

Sur une dizaine d'établissements qui s'occupent en Suisse de la fabrication des laques et vernis, cinq ont exposé leurs produits dans notre groupe.

La maison Dr A. Landolt et Cie, à Zofingue, fondée en 1878, nous a présenté une belle collection de vernis et de couleurs pour la construction, la carrosserie et la peinture décorative ainsi que les produits pour l'impression et la lithographie dont elle a réussi à introduire la fabrication après avoir surmonté les difficultés que d'autres fabriques de Bâle et de Schaffhouse n'avaient pas réussi à vaincre. Parmi les spécialités de cette maison dont l'introduction est plus récente, nous signalerons les vernis antirouille (1883) employés dans les constructions en fer (machines, ponts,

chemins de fer), les couleurs en tube pour la peinture (1890) et les pigments ou laques colorées fabriquées en utilisant les couleurs d'aniline (1895).

MM. Landolt et Cie, à Aarau, sont les premiers qui se soient occupés en Suisse de la fabrication des laques et vernis. Cette maison, fondée en 1850, et dont la réputation est bien établie, avait exposé ses vernis et une belle collection de matières premières, entre autres de beaux échantillons de divers copals, copals de Zanzibar, de Manille, de Sierra Leone, etc. Nous signalerons, parmi les spécialités de ces exposants, le Japan-Landolt-Aarau-siccatif, dont ils recommandent l'emploi comme étant surtout avantageux pour les vernisseurs de voitures ; en le mélangeant avec la quantité voulue de couleur (terre d'ambre, ocre, céruse) à peu près en parties égales, on obtient un apprêt à ponce d'excellente qualité qui sèche et durcit si vite que l'on peut donner quatre couches par jour ; un vernis à l'ambre superfin pour tables, un lustre noir pour cuir, la térébine claire ou foncée, siccatif excellent, le filler pour bois qui permet d'obtenir une surface parfaitement unie. Ce filler, qu'on délaye avec de l'essence de térébenthine jusqu'à la consistance d'une couleur ordinaire à l'huile, s'applique sur le bois au moyen du pinceau, son emploi a pour but de remplir tous les pores du bois et de former ainsi une base dure et bien unie pour les vernis qu'on applique ensuite.

La fabrique de laques et couleurs du Dr Jurnitschek, à Coire, est de fondation plus récente, elle a été créée en 1887 et nous a présenté une belle collection de laques de toute nature, de couleurs à l'huile, de vernis pour le bois, pour la métallurgie, de cire à parquet, etc., avec des échantillons illustrant leurs divers emplois. Cette maison ne néglige rien pour faire connaître les conditions que doivent remplir les divers produits et la manière dont on doit les employer, c'est ainsi que nous trouvons dans une de ses brochures intitulée « Ueber Fussboden-Anstriche » des détails intéressants pour les spécialistes.

MM. Hausmann et Cie, maison fondée à Berne, en 1866, ont exposé les matières pour la fabrication des vernis parmi lesquelles un grand assortiment des divers copals, les produits intermédiaires, tels que l'huile de térébenthine, la benzine, l'huile camphrée et un grand nombre de solutions de matières colorantes pour la teinture, des laques transparentes et des politures. Ces exposants, qui produisent les vernis pour les divers usages, avaient en outre remis au Jury des échantillons montrant la qualité de leurs divers produits ainsi que des tabelles avec des indications concernant le temps nécessaire pour que tel ou tel vernis de leur fabrication ne s'empare plus de la poussière et devienne dur.

M. T. Cherblanc, à Genève, a présenté aussi un assortiment de vernis à l'alcool pour chapeaux de paille, vannerie, ébénisterie, ainsi que pour la carrosserie, la reliure, la lithographie, l'horlogerie et les métaux.

Outre les maisons dont nous venons de parler, il existe encore en Suisse un certain nombre de fabriques de couleurs minérales et de laques et vernis qui n'étaient pas représentées à notre Exposition et qui travaillent presque exclusivement pour la consommation indigène.

Quoique cette branche d'industrie se soit notablement développée depuis l'Exposition de Zurich, soit au point de vue du nombre des fabriques, soit au point de vue du chiffre d'affaires, elle serait encore sans doute susceptible d'amélioration.

Les fabricants se plaignent et c'est un sujet de plaintes qui est justifié et que nous retrouvons dans d'autres branches, que la clientèle suisse recherche encore trop souvent des produits étrangers qui bénéficient toujours d'une ancienne réputation, quoique à prix égal la plupart des produits suisses soient d'aussi bonne qualité ; les grandes entreprises nationales devraient, semble-t-il, donner l'exemple en accordant à qualité et à prix égaux, la préférence aux produits suisses.

On pourrait en outre chercher à réduire l'importation étrangère en obtenant pour l'entrée en Suisse des droits tout au moins semblables à ceux que la plupart des Etats étrangers exigent pour l'entrée dans leur pays et qui rendent l'exportation à peu près impossible.

La France, par exemple, nous ferme complétement ses portes et d'autre part l'Allemagne nous envahit au moyen de ses agences et de ses commis-voyageurs, en sorte qu'une demande de protection plus efficace de l'industrie des laques et vernis semble bien justifiée.

On signale un certain malaise dû à la concurrence suisse elle-même dont quelques maisons se laissent entraîner à faire des crédits dangereux et à avilir les prix ; pour parer en quelque mesure à ces inconvénients, il serait désirable de voir les fabricants se réunir en association pour la défense de leurs intérêts.

Il serait bon aussi d'améliorer l'instruction professionnelle des maîtres peintres et de leur inculquer de saines notions en réagissant autant que possible contre l'emploi trop répandu des produits bon marché et de qualité inférieure, avec lesquels il est impossible de faire un travail soigné.

V. — Matières colorantes artificielles

De toutes les industries chimiques pratiquées dans notre pays, c'est sans contredit celle des matières colorantes artificielles qui est la plus importante sous tous les rapports ; son chiffre d'affaires, le personnel qu'elle occupe, les découvertes enfin qui ont été faites dans cette branche intéressante de la chimie organique la mettent au premier rang. Elle tient même un rang fort honorable dans la production du monde entier puisque, sur les 125 millions de francs auxquels on l'estime, la Suisse fournit pour sa part plus de 16 millions, ce qui représente environ la totalité de la production anglaise et française, et la cinquième partie de la production allemande.

Si l'on ajoute à ce chiffre, celui qui résulte de la fabrication des autres produits chimiques dérivés du goudron de houille, tels que les médicaments, parfums et autres substances diverses dont la fabrication est également pratiquée par les fabricants de matières colorantes artificielles, on peut estimer la production totale de notre pays en ces articles à 19-20 millions de francs.

L'industrie dont nous parlons est, comme on le sait, essentiellement une industrie d'exportation, on peut estimer en effet que la consommation indigène n'absorbe que la quatorzième partie de sa production. Sauf pendant une période de quelques années, après 1885, époque à laquelle on a dû abandonner en Suisse la fabrication de l'alizarine, l'industrie des matières colorantes artificielles, déjà très développée lors de l'Exposition de Zurich, a continué sa marche ascendante d'une manière réjouissante.

Il suffirait, d'après ce que nous venons de dire, pour se rendre exactement compte du progrès constant du chiffre d'affaires réalisé dans cette branche, à part les années exceptionnelles que nous venons de signaler, d'établir d'après la statistique la valeur de l'exportation depuis 1883 ; malheureusement la chose n'est pas possible par le fait des modifications apportées à diverses époques dans les rubriques concernant les produits de cette industrie et de certaines confusions dans leur classement. Nous nous contenterons donc d'indiquer, d'après les renseignements que nous devons à l'obligeance de M. le Dr Geering, la valeur totale de l'exportation depuis 1885 des matières colorantes, en y faisant rentrer, non-seulement l'exportation des couleurs dérivées du goudron de houille, y compris l'alizarine, mais encore celle des extraits de bois.

Il faut remarquer que, depuis 1887, l'exportation de l'alizarine est nulle et que d'autre part celle des extraits de bois a beaucoup diminué depuis 1890 et n'entre en ligne de compte en 1895 que pour une valeur de 500.000 francs environ.

Exportation en		Exportation en	
1885	Fr. 8,898,000	1891	Fr. 11,597,000
1886	» 8,378,000	1892	» 13,085,000
1887	» 8,573,000	1893	» 13,472,000
1888	» 8,529,000	1894	» 14,486,000
1889	» 10,077,000	1895	» 15,301,000
1890	» 10,776,000		

Si l'on tient compte encore du fait que le prix des matières colorantes artificielles a constamment baissé depuis un certain nombre d'années, et cela dans une forte proportion, comme le montrent les chiffres suivants, indiquant depuis 1888 la valeur moyenne du quintal métrique déclarée à l'exportation, on voit que la production de cette branche importante de nos industries chimiques s'est considérablement développée.

Valeur déclarée	Quintal métrique	Valeur déclarée	Quintal métrique
1888	Fr. 732	1892	Fr. 648
1889	» 720	1893	» 629
1890	» 667	1894	» 615
1891	» 635	1895	» 590

On peut dire que la Suisse a, dès le début des couleurs d'aniline, pris part au développement général de cette industrie, car c'est en 1859, une année seulement après l'apparition des premières couleurs artificielles, qu'une maison de Bâle, qui fabriquait depuis 1856 les extraits de bois de teinture, installait la fabrication de ces produits destinés à un si bel avenir.

Il a été publié à l'occasion de l'Exposition de Zurich un catalogue spécial de l'exposition collective des fabricants suisses de couleurs artificielles (Bâle, Imprimerie Schweighauser, 1883) dans lequel on trouve indiqués les progrès réalisés en Suisse dans cette industrie jusqu'à cette époque, aussi n'y reviendrons-nous pas et nous bornerons-nous à rendre brièvement compte de la suite de ce développement.

Il va sans dire que la science, source première du développement industriel, revêt un caractère d'internationalité dont elle ne saurait être privée ; si donc, nous voulons parler plus spécialement des découvertes faites en Suisse dans le champ des matières colorantes artificielles, ce n'est nullement dans le but d'établir une classification quelconque des découvertes par nationalité, ce qui serait d'un chauvinisme exagéré, mais bien dans celui de montrer la part que les principales maisons exploitant chez nous cette industrie ont pris au mouvement général en mettant à profit les connaissances scientifiques de notre époque.

Sans pouvoir entrer dans les détails, ce qui nous entraînerait assurément trop loin, nous nous contenterons de signaler les découvertes qui nous paraissent avoir une certaine importance, soit par elles-mêmes, soit par les nouveaux produits qu'elles peuvent avoir donné l'idée de préparer ensuite et nous mettrons en regard de chacune d'elles la date approximative à laquelle elle a été faite, ainsi que le nom de la maison et du chimiste auxquels on la doit.

Deux intéressantes synthèses ont déterminé, en 1883, une phase nouvelle dans la préparation des couleurs d'aniline en provoquant, d'une part, l'obtention de nouveaux colorants (Violet cristallisé, Bleu Victoria, Auramine, Violet acide 7 B, etc.), d'autre part, l'amélioration des rendements pour des couleurs préparées jusque-là par des procédés moins rationnels. L'une de ces synthèses est basée sur l'emploi de l'hydrol (tétraméthyldiaminobenzhydrol) qui par condensation avec la diméthylaniline et oxydation subséquente, fournit l'hexaméthylrosaniline (Bindschedler et Busch — Dr A. Kern) ; cette synthèse quoique abandonnée longtemps a été ensuite la base d'un grand nombre de brevets pris en Allemagne. La seconde, due à H. Caro de la Badische Anilin-und Sodafabrik à Ludwigshafen, est basée sur un procédé de condensation directe de la cétone de Michler.

On entrevit ensuite la possibilité de préparer au moyen de la formaldéhyde les bases méthanes qui, par oxydation, se transforment en matières colorantes de la série de la rosaniline (P. Monnet et Cie — Dr Zimmermann, 1885), mais cette nouvelle méthode synthétique qui a porté depuis beaucoup de fruits, n'a été utilisée industriellement qu'à partir du moment où la formaldéhyde est devenue suffisamment bon marché ; on voit alors apparaître le Violet au chrôme (Jean-Rod. Geigy et Cie — T. Sandmeyer 1889), acide triphénylméthane-trioxytricarbonique, plus tard le Violet 6 B, le bleu Helvétia, etc. (1890 et 1892).

Weinmann découvrit (Pli cacheté déposé à la Société industrielle de Mulhouse 1885), un procédé pour la préparation de colorants du triphénylméthane par oxydation d'un mélange de tetraméthyldiaminodiphénylméthane avec des amines aromatiques, ce qui donna lieu, lorsqu'on arriva à préparer industriellement ce composé en utilisant la formaldéhyde à la synthèse de la Fuchsine et d'autres matières colorantes de la série du triphénylméthane (Pli cacheté déposé à la Société industrielle de Mulhouse, par J. Walter, 1887). La Pyronine fut ensuite obtenue simultanément à Bâle (Gerber et Cie — Dr Zimmermann, 1889) et en Allemagne (A. Leonhardt et Cie — Fr. Bayer et Cie). Jusqu'en 1889, on utilisait pour la préparation de l'Auramine (Caro et Kern) un gaz dangereux, le phosgène, dont on avait installé pour la première fois à Bâle (Bindschedler et Busch) la fabrication industrielle, malgré les grandes difficultés qu'elle présentait, lorsqu'on découvrit un nouveau procédé de préparation de cette belle matière colorante consistant à traiter le tetraméthyldiaminodiphénylméthane par le soufre et par l'ammoniaque (Dr Adolphe Feer). Cette découverte, suggérée sans doute par les travaux antérieurs de Kern, est intéressante à noter puisqu'elle entraînait la suppression dans cette réaction d'un composé aussi toxique que le phosgène.

Le premier emploi du sesquioxyde de soufre pour oxyder les leucobases, tout en introduisant en même temps du soufre dans la molécule, a été fait à propos de la préparation d'un Rouge méthylène (Jean-Rod. Geigy et Cie — T. Sandmeyer, 1892).

Les recherches faites dans la classe des Rhodamines, belles matières colorantes rouges, découvertes en 1889 en Allemagne, par un de nos compatriotes M. Céresole, ont conduit à la préparation dans notre pays de quelques représentants intéressants de cette série. Tels sont la Rhodamine S. dérivée de l'acide succinique (Société pour l'industrie chimique — R. Gnehm, 1888) les Anisolines, rhodamines pentaalcoylées (P. Monnet) qui sont constituées d'après les travaux de Schmid et en Allemagne du Dr Bernthsen par des éthers carboxyliques, ainsi qu'une marque très importante, la Rhodamine 6 G. (Société pour l'industrie chimique — Dr J. Schmid — Dr H. Rey); les fabriques bâloises Bindschedler ont introduit aussi des perfectionnements intéressants dans la fabrication des Rhodamines.

Dans la série de la Gallocyanine (Durand Huguenin et Cie — Horace Kœchlin) déjà connue en 1883, nous avons à signaler le Prune (Kern et Sandoz, 1886) et la Muscarine, constituée par un Bleu de Meldola hydroxylé (Durand Huguenin et Cie — Sarrauw, 1885) ; ces matières colorantes prennent naissance en substituant dans la réaction l'acide gallique, soit par son éther, soit par le dioxynaphtalène 2-7.

En sulfonant le produit de la réaction de l'aniline sur la Gallocyanine, on constata la formation d'une très belle matière colorante bleue, le Bleu Dauphin (Kern et Sandoz, 1889) et cette réaction a été utilisée depuis pour la préparation de plusieurs autres produits, parmi lesquels le Vert solide M., etc. (Durand Huguenin et Cie — Bierer, 1894).

On a trouvé que les oxazines donnent avec les phénols des produits de condensation bien définis et l'étude de cette réaction a conduit à la préparation de nouvelles matières colorantes intéressantes, les Gallazines et Phénocyanines (Durand Huguenin et Cie — Ch. de la Harpe, 1894).

En faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur la diphénylnaphtylène-diamine 2.7, on a préparé les bleus de Bâle (Durand Huguenin et Cie — Dr Annaheim) et en substituant à la base ci-

dessus la diphényl-m-phénylène-diamine, on est arrivé à une classe de colorants bleus d'une grande importance, les Indazines. (Durand Huguenin et Cie, 1886).

La première couleur substantive dérivée du goudron de houille a été lancée à Bâle en 1883 sous le nom de Jaune soleil, colorant de la série du stilbène (Jean-Rod Geigy et Cie — J. Walter.

L'année suivante, les colorants azoïques substantifs qui ont donné lieu à un si grand nombre d'applications étaient découverts en Allemagne ; quelques nouvelles bases qu'on a essayé d'utiliser dans leur préparation ont toutefois laissé le champ libre à la benzidine et à la tolidine. La préparation du diaminophényltolyle est cependant à signaler comme étant basée sur une réaction nouvelle et très intéressante au point de vue scientifique (Jean-Rod. Geigy et Cie — Sandmeyer, 1888).

La préparation des aminophénols de la série du benzène ou du naphtalène par fusion des amines sulfonées avec la potasse caustique (Société pour l'Industrie chimique. — Kussmaul 1888) a servi de point de départ à la fabrication d'un certain nombre de produits intermédiaires utilisés dans l'industrie des couleurs.

T. Sandmeyer, auquel on doit la découverte d'un grand nombre de réactions, aussi intéressantes au point de vue scientifique qu'à celui de leurs applications industrielles, a trouvé dans l'action du soufre en solution alcoolique et alcaline sur le p-nitrotoluène un procédé de préparation de la p-aminobenzaldéhyde qui est utilisée pour la fabrication des Chromazones (Jean-Rod. Geigy et Cie, 1895). Ses recherches sur l'influence de la position du groupe sulfonique sur la nuance et la solidité des dérivés du triphénylméthane ont conduit à la préparation industrielle de la p-amino-benzaldéhyde-sulfonée puis de la benzaldéhyde-o-sulfonique au moyen de laquelle on prépare depuis peu une matière colorante bleu-vert d'une nuance extrêmement pure, désignée sous le nom d'Erioglaucine (Jean-Rod. Geigy et Cie — T. Sandmeyer, 1896).

Citons enfin, parmi les découvertes faites depuis 1883, celle d'une matière colorante de valeur, la Tartrazine (Société pour l'industrie chimique. — J. H. Ziegler, 1884), un perfectionnement important apporté à la fabrication d'une matière colorante d'un grand emploi, l'Indoïne (Jean-Rod. Geigy et Cie — Ch. Ris) et la préparation de nouveaux dérivés du naphtalène, les acides dioxynaphtalène-sulfonique 1. 7. 4 et dioxynaphtoë-monosulfonique 1. 7. 2. 4 qui trouvent leur emploi comme produits intermédiaires de la fabrication des couleurs (Fabriques bâloises Bindschedler, 1894).

Cet aperçu, que nous avons le regret de ne pouvoir donner d'une manière plus complète, permet de se faire une idée du grand travail intellectuel qui a été accompli depuis 1883 dans notre pays ; l'énergie avec laquelle on poursuit, dans ce domaine, les recherches scientifiques dans les autres pays et tout spécialement en Allemagne, dont nous sommes en partie tributaires au point de vue de l'éducation scientifique dans le champ de la chimie, est bien démontrée par le fait suivant que signalait l'an dernier un journal allemand : « on a découvert et exploité en 1894, « 142 nouveaux colorants dont 116 sont considérés comme le résultat de découvertes allemandes, « 15 proviennent de Suisse et 11 seulement des autres pays (France et Angleterre) ».

Les fabricants de matières colorantes ont été généralement amenés depuis quelques années à s'occuper aussi des nouveaux remèdes et des parfums dont la préparation est basée sur des recherches chimiques rentrant dans le même genre de spéculations. Quoique un certain nombre de produits nouveaux aient vu le jour en Suisse, nous ne saurions dire cependant qu'il se soit fait dans ce domaine beaucoup de découvertes bien importantes dans notre pays ; mais le champ est vaste, il est à peine défriché et rien ne s'oppose à ce que la fabrication de ce genre de produits se développe dans l'avenir grâce à des découvertes autochtones.

Nous pouvons cependant signaler, dans cet ordre d'idées, la Résorcine médicinale, le Chlorure d'éthyle, anesthésique local, fort apprécié des chirurgiens (P. Monnet), les Salols préparés d'abord par Nencki (1886) qui en découvrait les précieux effets et exploités industriellement en Suisse par Durand Huguenin et Cie, en Allemagne par de Heyden, puis le Gallanol (Durand Huguenin et Cie), l'Airol qui doit remplacer l'iodoforme (Hoffmann, Traub et Cie, 1895), des perfectionnements apportés à la fabrication de la Saccharine (P. Monnet ; Société pour l'industrie chimique) ainsi que des procédés nouveaux pour sa préparation (Fabriques bâloises Bindschedler).

Si, d'une manière générale, beaucoup de remèdes nouveaux ont été introduits dans le commerce depuis 1883, il faut ajouter que sur le nombre, la majeure partie n'a été utilisée que d'une manière passagère et qu'on a reconnu que plusieurs d'entre eux ne présentaient pas les avantages annoncés. Il semble qu'il y a dans cette branche de l'industrie chimique trop de précipitation à lancer dans le commerce et à préconiser par des réclames intempestives tel ou tel nouveau produit ; les médecins n'ont matériellement pas le temps d'essayer toutes les nouveautés qui sont destinées à se chasser l'une l'autre, et cette manière de procéder est certainement au détriment de l'industrie. Il faudrait arriver à ne donner un laissez-passer qu'aux produits qui auraient été soumis dans un institut spécial à un contrôle sérieux ; on rendrait ainsi service, croyons-nous, non-seulement aux consommateurs, mais aussi aux fabricants eux-mêmes.

La fabrication des matières colorantes artificielles et des dérivés du goudron de houille a subi

depuis 1883 quelques fluctuations dont on trouve l'exposé dans le « Bericht über Handel und Industrie der Schweiz » à partir de 1885.

Cette industrie était représentée dans notre Groupe d'une manière tout à fait remarquable, grâce surtout à l'exposition collective bâloise composée des maisons Jean-Rod. Geigy et Cie, L. Durand Huguenin et Cie, et de la Société pour l'industrie chimique auxquelles nous devons une reconnaissance toute particulière pour leur précieuse participation.

Cette collectivité qui avait renoncé au concours, nous a présenté toute la série des substances (benzène, naphtalène, anthracène, aniline, acide phénique, résorcine, benzaldéhyde, etc.) que l'on retire du goudron de houille par des manipulations souvent longues et compliquées ainsi que les autres matières premières (acides inorganiques et organiques, soude, iode, sels divers) qui servent ensuite à la synthèse des matières colorantes aux nuances les plus délicates et les plus vives, des médicaments tels que l'antipyrine, le salol, la phénacétine, des parfums tels que l'héliotropine, la néroline, l'essence de mirbane et même d'une substance qui trouve son emploi dans la préparation des sucreries, la saccharine.

La maison Jean-Rod. Geigy et Cie a été fondée à Bâle en 1764, elle a entrepris dès 1856 la fabrication des extraits de bois dont nous parlerons dans le chapitre suivant et, en 1859, celle des couleurs d'aniline ; cette dernière a été placée, pendant les années 1860–1863, sous la raison sociale J.-J. Müller et Cie dirigée par M. Müller-Pack. Cette maison occupe actuellement 18 chimistes et 324 ouvriers et contre-maîtres et possède depuis 1889 une succursale en Russie et depuis 1893, une succursale en France.

On remarquait dans la belle exposition de MM. Jean-Rod. Geigy et Cie, parmi les matières colorantes brevetées par cette fabrique dans les dernières années, le Bleu-Helvétie à la nuance exquise, constitué par le sel de soude de l'acide triphényl-p-rosaniline-trisulfonique, l'Orangé Chicago dérivé du nitrosostilbène-disulfonique, l'Azochromine (phénolazopyrogallol), le Rouge et le Bleu chromazones dérivés de l'acide benzaldéhyde-azo-dioxynaphtalène-disulfonique et parmi les dernières créations l'Erioglaucine et l'Eriocyanine, nouveaux colorants appartenant à la classe du triphénylméthane.

La maison de MM. L. Durand Huguenin et Cie, fondée en 1871 à Bâle, a pris pendant les vingt-cinq années de son existence une place importante parmi les fabriques de couleurs d'aniline ; elle occupe actuellement à Bâle 8 chimistes et 118 ouvriers et contremaîtres et possède une succursale à Saint-Fons depuis 1881 et une moins importante à Huningue depuis 1886. Ces fabricants ont exposé leurs colorants artificiels tels que l'industrie les emploie et non pas, contrairement à l'usage généralement adopté, des produits spécialement purifiés en vue d'une exposition ; ils en ont illustré d'une manière toute particulière les diverses applications en montrant, par des échantillons teints et imprimés, les belles nuances qu'ils fournissent sur les divers tissus, sur le cuir, le papier et les fleurs artificielles. Nous y trouvons les Gallocyanines, ou Violets solides, la Gallazine et les Phénocyanines, matières colorantes bleues, solides sur tissus mordancés au chrôme, les Coréines résultant de l'action du diéthylamino-azo-benzène ou de son dérivé sulfonique sur l'acide gallamique et qui teignent en bleu violacé le coton, la soie et la laine mordancés au chrôme, la Céruléine, le Bleu de Bâle, le Vert M et la Muscarine qui donne sur coton mordancé au tanin et à l'émétique des bleus-violets, des couleurs azoïques telles que la Roxamine dérivée du dioxynaphtalène 2.7, enfin les Jaunes Mékong, matières colorantes substantives obtenues au moyen du dioxydiphénylméthane.

Cette même maison nous présente encore des échantillons de son « oxyoel » destinée à remplacer l'huile pour rouge turc et obtenue en éliminant les groupes sulfoniques de l'acide sulforicinique par une ébullition prolongée de l'huile pour rouge turc avec de l'eau.

MM. L. Durand Huguenin et Cie s'occupent en outre de la fabrication des produits pharmaceutiques, aussi trouvons-nous dans leur vitrine leurs spécialités les plus connues, telles que le salol, le bétol, le crésalol, le gallanol, anilide de l'acide gallique, employé pour combattre l'eczéma et le psoriasis et le gallobromol, microbicide et antiseptique.

La Société pour l'industrie chimique à Bâle est une société par actions qui a succédé, en 1885, à la maison Bindschedler et Busch, laquelle avait succédé elle-même, en 1873, à la maison A. Clavel fondée en 1864 ; elle occupe actuellement 400 à 450 ouvriers et contremaîtres et 22 chimistes.

La vitrine de cette importante maison renfermait une belle série de produits intermédiaires servant dans sa fabrication, puis un très brillant ensemble de colorants artificiels remarquables par leurs belles formes cristallines et leur éclat métallique ; ce sont les Violets et Verts cristallisés bien connus, les Rhodamines parmi lesquelles la Rhodamine 6 G, produit de l'éthérification de la diéthylrhodamine au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, la p-Fuchsine, produite par l'électrolyse du p-nitrodiaminotriphénylméthane, le Rouge d'anthracène obtenu en copulant le dérivé tétrazoïque de l'o-nitrobenzidine avec l'acide naphtolsulfonique 1.4 et l'acide salicylique, l'Auramine G, chlorhydrate d'iminodiméthyldiaminoditolylméthane, la Tartrazine, le Bleu Victoria, le Bleu glacier, chlorhydrate de diméthyldiaminoditolyldichlorphénylméthane, des Bleus directs

dérivés de la dianisidine et de la tolidine, des Gris directs dérivés de l'acide dioxynaphtoë-monosulfonique, du Noir d'anthracène, etc., etc.

La Société pour l'industrie chimique a exposé en outre quelques produits pharmaceutiques parmi lesquels la Malakine qu'on obtient par l'action de l'aldéhyde salicylique sur la p-phénétidine et qu'elle recommande comme antirhumatismal et fébrifuge.

En dehors de la collectivité bâloise, on remarquait encore la Société chimique des usines du Rhône qui a succédé en 1895 à la maison Gilliard, P. Monnet et Cartier dont l'un des établissements, l'*Usine de la Plaine*, avait été fondé dès 1868 par M. P. Monnet. Cette maison, qui a transporté en 1886 une partie de sa fabrication à Saint-Fons (Rhône), nous montre les matières colorantes qu'elle fabrique à La Plaine, les belles couleurs de résorcine aux vives nuances, les Anisolines et Trianisolines d'une nuance rouge plus bleuâtre que les Rhodamines et qui ont été découvertes par M. P. Monnet en faisant réagir les halogènes alcoylés sur les tétra-alcoylrhodamines. Parmi les produits pharmaceutiques, nous signalerons la Résorcine médicinale, le Phénol synthétique en cristaux absolument blancs et dans des ampoules spéciales, le Chlorure d'éthyle. Les usines du Rhône s'occupent aussi de la fabrication des parfums tels que le Rhodinol, le Roséol, l'Aubépine, l'Héliotropine ; elles nous montrent la valeur comparative de la Vanilline artificielle et de la vanille naturelle, 4 grammes de la première équivalant à 250 grammes de vanille de Bourbon. Nous trouvons encore dans la belle vitrine de ces exposants la Saccharine fabriquée dans un état de grande pureté et dont le pouvoir sucrant de 6 grammes équivaut à celui d'un bloc de sucre pesant 4 kilogrammes.

Un établissement de fondation plus récente, les fabriques bâloises de produits chimiques Bindschedler, créé depuis 1892 seulement, s'est développé d'une manière extraordinairement rapide, car il occupe déjà près de 150 ouvriers et 18 chimistes. Cette maison nous présente le fruit de ses recherches dans la classe des Rhodamines dont elle a breveté les produits intermédiaires, les acides diméthyl et diéthylaminometoxybenzoylbenzoïques, dans celle des acides dérivés du naphtalène tels que les acides dioxynaphtalènemonosulfonique 1. 7. 4. et dioxynaphtoë-monosulfonique 1. 7. 2. 4. qui servent à la fabrication de nouvelles matières colorantes intéressantes ainsi que beaucoup d'autres produits destinés à la teinture et à l'impression. Nous y remarquons entre autres l'Indazurine, la Tartrachrômine, la Dioxyrubine, les Rhodamines et la Tartrazine, un Gris direct et parmi les produits intermédiaires l'acide o-sulfanilique préparé d'après une méthode brevetée par les « fabriques bâloises ».

Les produits pharmaceutiques et les parfums synthétiques sont également représentés dans la vitrine de ces exposants : nous signalerons la Kryofine, un dérivé de la phénétidine ainsi qu'un magnifique bloc d'Antipyrine bien cristallisée et bien blanche qui occupait le centre de leur exposition dans laquelle nous remarquons encore la Saccharine préparée au moyen de l'acide thiosalicylique.

Outre les fabriques dont nous venons de parler, il existe en Suisse quatre établissements s'occupant des mêmes fabrications mais qui n'ont pas participé à notre exposition.

Comme on le voit par les lignes qui précèdent, la fabrication des dérivés du goudron de houille s'est fortement développée dans notre pays, mais il ne faut pas oublier que si au début elle a été la source de gros bénéfices, la situation n'est plus la même aujourd'hui. La marge entre les prix de revient et les prix de vente s'est rétrécie de plus en plus, la découverte de produits nouveaux présentant sur ceux qui sont déjà connus un avantage réel, soit comme prix, soit comme emploi, devient de plus en plus difficile, beaucoup de fabrications ont atteint le maximum du rendement possible ; le nombre des colorants étant considérable, l'introduction des nouveautés est chose peu aisée comparativement à ce qui se passait il y a quelque 10 ou 20 ans et la concurrence est intense.

Aussi, pour maintenir cette belle industrie dans la situation encore rémunératrice qu'elle s'est acquise, grâce à l'activité et à la persévérance de ceux qui la pratiquent, l'État doit-il continuer à perfectionner sans cesse notre enseignement supérieur afin qu'il se maintienne à la hauteur des progrès scientifiques et industriels. L'utilisation des forces naturelles qui abondent dans notre pays rendra dans l'avenir cette industrie moins dépendante du prix des combustibles que nous ne possédons pas, mais il serait bon aussi de décharger autant que possible de tout droit les matières premières et produits intermédiaires que nous sommes obligés de tirer de l'étranger.

Il y aurait lieu d'examiner aussi si certains gouvernements cantonaux ne devraient pas renoncer au monopole sur le sel en faveur de l'emploi industriel ; les fabrications qui consomment une quantité un peu considérable de sel ne peuvent pas se développer par le fait de cet obstacle.

On demande aussi que l'État ne perde pas de vue l'intérêt qu'il y a pour notre industrie à être sur tous les marchés étrangers au bénéfice du traitement des nations les plus favorisées.

Enfin l'industrie des matières colorantes, presque complètement concentrée à Bâle, aurait tout intérêt à voir s'établir dans son voisinage — mais ceci est affaire d'initiative privée — une fabrique des gros produits chimiques qu'elle emploie, tels que les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, le chlore, la soude, etc. (*A Suivre*).

SUR LE DOSAGE RAPIDE DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES (1).

Par **M. L. Campredon**.

L'auteur de la présente note n'a pas l'intention de résoudre entièrement la question dont il s'agit et qui comporte des développements trop étendus pour trouver place dans une aussi courte communication. En outre le problème du dosage rapide des principaux éléments des produits sidérurgiques est à peine posé ; il ne pourra être résolu que par la collaboration soutenue des chimistes d'usines. Aiguillonnés par la nécessité ils s'efforcent, en effet de justifier l'utilité de leurs services en donnant le plus rapidement qu'ils le peuvent des résultats aussi précis que possible pour renseigner les ingénieurs et contrôler la fabrication des produits métallurgiques.

Les quelques indications qui suivent devront donc être considérées comme une faible contribution de l'auteur et surtout comme une invitation à ses collègues du Congrès en vue de compléter, dans l'intérêt de tous, le travail qu'il a ébauché.

La plupart des méthodes signalées ci-dessous ont été décrites avec tous les détails qu'elles comportent dans le *Guide pratique du Chimiste métallurgique et de l'Essayeur* (2). Elles ont été complétées au moyen des indications recueillies depuis la publication de ce livre.

Fer

A titre de contrôle on dose parfois cet élément qui est déterminé le plus souvent par différence.

Dosages isolés. — Dissoudre le métal au moyen de l'acide sulfurique étendu ; chasser l'hydrogène par chauffage, ajouter 1 ou 2 grammes de bicarbonate de soude pour créer dans le ballon d'attaque une atmosphère d'acide carbonique et titrer le fer au moyen du permanganate de potassium. — *Durée de l'opération.* — 10 à 15 minutes. — *Dosages par séries.* — Opérer de la même façon en dissolvant simultanément les métaux à analyser.

Approximation d'exactitude. — En titrant dans un volume de liquide de 1 litre, la coloration rose que produit le permanganate est très sensible. On peut doser à 1/10 de centimètre cube près, c'est-à-dire 0,15 environ.

Remarques. — Lorsque les métaux à examiner sont incomplètement solubles dans l'acide sulfurique étendu, on attaque par un autre moyen qui conduit généralement à l'obtention d'une liqueur contenant le fer à l'état de peroxyde. Dans ces conditions il est préférable de titrer le fer par le chlorure stanneux avec ou sans séparation préalable des éléments additionnels.

Exemples : Acier au nickel, ferrosilicium, ferrochrome, etc.

Carbone

Dosages isolés. 1° *Carbone total.* — Comprend la totalité du carbone combiné et du graphite. On le dose au moyen du procédé gazométrique indiqué par M. Wiborgh. On se trouve bien dans la plupart des cas, et surtout lorsque les perçures à analyser sont grossières, de séparer préalablement le carbone par le chlorure double de cuivre et de potassium au moyen du dispositif indiqué par M. Carnot. Le résidu carbonifère est passé à l'appareil de Wiborgh et on mesure le volume d'acide carbonique dégagé. — *Durée de l'opération.* — Environ 2 heures.

2° *Carbone graphitique.* — Les procédés connus ne sont pas très rapides. Il faut d'abord séparer le graphite au moyen de l'acide nitrique étendu et bouillant, puis l'oxyder au moyen de l'appareil de Wiborgh. — *Durée de l'opération.* — Environ 2 heures.

3° *Carbone combiné.* — On peut le doser par différence. Si du carbone total on retranche le carbone graphitique on obtient le carbone combiné.

On peut le doser aussi colorimétriquement à l'aide du procédé maintenant classique d'Eggertz.

Durée de l'opération. — Pour les aciers doux, environ 1 heure, pour les aciers durs et les fontes environ 2 heures.

Dosage par séries. — N'est pas avantageux pour le carbone total et le graphite. Mais il est au contraire très favorable pour le dosage du carbone combiné. En effet, on peut traiter simultanément un grand nombre d'échantillons dans un bain-marie *ad hoc* ; on est limité seulement par le matériel dont on dispose.

En une heure ou deux il est aisé de faire 10 ou 20 dosages ou évaluations de carbone combiné.

Approximation d'exactitude. — Pour le carbone total et le graphite 0,10 près environ. Pour le carbone combiné dosé colorimétriquement on pourra multiplier le nombre de types et doser le carbone à 0,01 près.

Remarques. — Les produits spéciaux, tels que ferrochrome, ferrotungstène, etc., nécessitent l'emploi de méthodes spéciales qui prolongent notablement la durée de l'opération.

(1) Note présentée au 3e Congrès International de Chimie appliquée tenu à Vienne du 28 juillet au 2 août 1898. — (2) *Guide pratique du Chimiste métallurgiste et de l'Essayeur*, par L. Campredon. 1 vol. in-8 de 880 pages. Baudry et Cie, Editeurs, Paris, 1898.

Manganèse

Dosages isolés. — a) *Teneurs inférieures à* 1 °/₀. On emploiera la méthode Léopold Schneider qui consiste à oxyder le manganèse par le tétroxyde de bismuth afin de le transformer en oxyde permanganique rose. Ce dernier est décoloré par l'eau oxygénée titrée.

Durée de l'opération. — 10 à 15 minutes.

b) *Teneurs supérieures à* 1 °/₀. — La méthode Guyard-Volhard au permanganate de potasse donne des résultats rapides et précis.

En principe, si dans une solution de chlorure de manganèse et de perchlorure de fer on ajoute un excès d'oxyde de zinc, le fer est précipité sous forme de peroxyde, tandis que le manganèse reste dans la dissolution à l'état de chlorure.

Par addition de permanganate de potassium à la liqueur ainsi neutralisée le manganèse du chlorure est précipité comme peroxyde avec décoloration du permanganate.

En ajoutant du caméléon titré jusqu'à coloration rouge persistante on détermine la quantité de manganèse existant dans la solution soumise à l'analyse.

On opère le titrage à une température voisine de 80°C.

Le titre du permanganate doit être pris directement au moyen de quantités connues de manganèse dans des conditions identiques à celles des essais analytiques. On commettrait une erreur notable en calculant le titre pour manganèse d'après le titre du caméléon pour fer, ainsi que l'auteur de la présente note l'a démontré par de nombreux essais.—*Durée du dosage.*—10 à 15 minutes.

Dosages par séries. — Les méthodes indiquées en *a* et *b* permettent aisément ces dosages.

Pour fixer les idées on dira qu'un opérateur peut faire environ 20 ou 30 dosages en 2 heures.

Approximation d'exactitude. — La méthode par le tétroxyde de bismuth permet de doser Mn à 0,01 ou 0,02 °/₀ près.

Avec la méthode par le caméléon il est possible de doser le manganèse de 0,025 à 0,25 près suivant la richesse de la liqueur du permanganate.

L'approximation 0,25 est relative aux teneurs de manganèse très élevées que l'on observe dans les ferromanganèses riches.

Remarques. — La méthode par le permanganate est pour ainsi dire générale. Il est parfois nécessaire de séparer le manganèse sous forme d'oxyde que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique et on achève le dosage par un titrage. Exemple : Ferrochrome.

Soufre

Dosages isolés. — Le procédé volumétrique dit Rollet-Campredon (1) est applicable pour tous les produits sidérurgiques ordinaires.

Principes. 1° Dégagement du soufre à l'état de composés gazeux par dissolution du métal au moyen de l'acide chlorhydrique dilué additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique dilué aussi.

2° Passage des gaz, additionnés d'acide carbonique et d'hydrogène purifiés, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, suivant les indications de Rollet, pour transformer en hydrogène sulfuré les composés sulfurés gazeux volatils qui se sont dégagés sous une autre forme.

3° Barbotage des gaz dans une liqueur légèrement acide d'acétate de zinc pour retenir l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc insoluble dans l'acétate faiblement acide.

4° Titration sulfhydrométrique du sulfure de zinc formé, au moyen d'une liqueur type d'iode et d'une liqueur d'hyposulfite pour déterminer la quantité d'iode ajoutée en excès. La fin de la réaction est caractérisée très nettement par la disparition de la coloration bleue de la solution, en présence de l'amidon ajouté comme indicateur, lorsqu'il ne reste plus d'iode libre. Le sulfure de zinc soumis à l'action d'un excès d'iode donne : $ZnS + I^2 = ZnI^2 + S$.

Le mode opératoire est simple : la dissolution du métal achevée, on retire le flacon laveur contenant le sulfure de zinc et *sans filtration* ni manipulation supplémentaire d'aucune sorte on procède au titrage du sulfure de zinc.

Cette méthode est adoptée maintenant dans la plupart des usines métallurgiques de France et aussi dans certains laboratoires des pays voisins.

M. Schulte, de Bochum, reçoit les gaz sulfurés dans une liqueur de cadmium, traite ensuite le sulfure de cadmium par une quantité connue de liqueur de cuivre et titre le cuivre en excès. On ne voit pas bien quelles sont les raisons qui peuvent justifier cette complication de travail lorsqu'il est si simple de titrer *directement* le soufre dans le vase même où il s'est formé.

Durée de l'opération. — Pour les fers et les aciers facilement attaquables 15 minutes. Pour les fontes 25 à 30 minutes.

Dosages par séries. — Pour conduire simultanément un certain nombre d'opérations il faut

---

(1) Voir 1° *Dosage du soufre dans les produits sidérurgiques.* Communication de M. L. Campredon au IIe Congrès international de Chimie appliquée tenu à Paris en juillet-août 1896.

2° *Dosage du soufre dans les produits sidérurgiques*, par L. Campredon. Monographie de 180 pages parue dans la Revue de Liège. Nos de septembre, octobre et novembre 1896. Librairie Baudry à Paris.

grouper dans le même appareil plusieurs fioles d'attaques et autant de tubes de chauffage des gaz. Au Creusot on mène de front 6 dosages.

Les procédés colorimétriques par la toile au cadmium ou mieux encore par le papier à l'acétate de plomb permettent d'obtenir par séries des résultats parfois assez approchés ; mais ce sont à proprement parler des évaluations et non des dosages que l'on réalise ainsi.

Approximation d'exactitude. — Avec le procédé Rollet-Campredon à l'acétate de zinc, on dose le soufre à 0,005 °/₀ près pour les teneurs inférieures à 0,100 °/₀ et à 0,010 °/₀ près pour les teneurs supérieures à 0,100 °/₀.

Phosphore

Dosages isolés. — Le procédé suivi au laboratoire de Pittsburg permet de doser très rapidement le phosphore dans les produits sidérurgiques et en particulier dans les aciers doux.

Voici la description succincte du mode opératoire pour les aciers : Traiter 2 grammes d'acier par 75 centimètres cubes d'acide nitrique au 1/2, ajouter 5 centimètres cubes de solution permanganique à 10 grammes par litre ; dès que l'oxyde de manganèse commence à se déposer ajouter 50 milligrammes de sucre. L'oxyde de manganèse se dissout et la liqueur s'éclaircit. On y verse alors 25 centimètres cubes d'ammoniaque au 1/2 et on porte à 85°C.

Additionner de 50 centimètres cubes de liqueur molybdique et agiter pendant 5 minutes. La précipitation du phosphomolybdate est complète ; filtrer avec succion ; laver avec une solution de nitrate de potassium à 1 gramme par litre.

Introduire le filtre et son contenu dans une fiole contenant une quantité connue de soude titrée ; le phosphomolybdate est dissous et on détermine avec une liqueur d'acide nitrique l'excès de soude inutilisée, ce qui permet de calculer la teneur de phosphore.

Durée de l'opération. — 15 ou 20 minutes. M. Mahon (1) a apporté à ce procédé quelques modifications pour accroître sa rapidité, de telle sorte que l'on peut obtenir un dosage de phosphore en 8 à 10 minutes.

Dosages par séries. — Le procédé ci-dessus perd tous les avantages de sa rapidité quand on cherche à l'employer par séries car les précipitations et filtrations doivent être faites successivement et non simultanément.

Pour les dosages par séries on suivra la méthode ordinaire de précipitation du phosphomolybdate à une température modérée ; filtration après repos de deux heures, lavage et pesée ou titration du précipité molybdique.

Approximation d'exactitude. — Pour les teneurs inférieures à 0,100 °/₀, on doit compter sur une approximation de 0,005 °/₀ ; pour les teneurs supérieures à 0,100, on se rapprochera de la vérité à 0,010 ou 0,020 °/₀ près.

Remarques. — Le dosage du phosphore se complique sensiblement lorsque les produits à analyser contiennent du titane ou de l'arsenic.

Arsenic

Dosages isolés. — En principe, on traitera le métal par l'acide nitrique comme pour le dosage du phosphore. Évaporer à sec. Reprendre par l'acide chlorhydrique fort et faire tomber la masse reprise dans une cornue de verre tubulée. Ajouter 1 gramme environ de protochlorure de fer exempt d'arsenic et distiller en condensant les vapeurs dans un récipient convenable. Lorsqu'on arrive à la consistance sirupeuse, on rajoute de l'acide chlorhydrique et on distille de nouveau. Tout l'arsenic se retrouve dans les liqueurs condensées sous forme de trichlorure d'arsenic.

On le titre au moyen d'une liqueur d'iode après neutralisation de l'acide par le carbonate d'ammoniaque. La fin de la réaction est très nette et très sensible. — *Durée de l'opération.* — Environ deux heures. — *Dosages par séries.* — Ce mode opératoire se prête mal aux dosages par séries surtout en ce qui concerne la distillation.

Approximation d'exactitude. — Environ 0,005 °/₀ pour les produits peu arsenicaux.

Silicium

Dosages isolés. — Il est avantageux d'appliquer des méthodes différentes suivant la nature des produits à analyser.

1° *Fontes grises.* — Opérer sur 1 à 2 grammes de métal, ajouter 1 gramme de chlorate de potassium et quelques centimètres cubes d'eau bouillante. Attaquer par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, évaporer à sec. Reprendre par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, diluer avec un peu d'eau bouillante, filtrer ; *les filtrations sont très rapides* ; sécher, calciner et peser la silice. — *Durée de l'opération.* — 1 heure environ.

2° *Fontes blanches, aciers et fers.* — On suivra la méthode d'attaque par le mélange d'acides azotique et sulfurique.

Durée de l'opération. — Deux heures environ ; les filtrations sont assez lentes.

Dosages par séries. — Les méthodes ci-dessus se prêtent particulièrement bien aux dosages par séries.

(1) *Revue de Chimie Industrielle*, Mai 1898, p. 135-137.

Approximation d'exactitude. — La méthode indiquée ci-dessus pour le dosage du silicium dans les fontes grises fournit des résultats qui ont une tendance à être un peu forts. L'attaque par les acides azoto-sulfuriques donne des résultats exacts.

Remarques.

I. — *Dosage du silicium dans le ferrosilicium et le silico-spiegel.*

Traiter 1 gramme d'alliage dans une fiole à col étroit par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique bromé. Lorsque le métal paraît dissous ajouter 20 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi et évaporer jusqu'à formation de fumées blanches d'acide sulfurique.

Reprendre, filtrer, calciner et peser la silice qui est grenue et bien blanche.

II. — *Dosage très rapide du silicium dans les fontes.* — D'après M. Ford : Au moment de la coulée de la fonte au haut-fourneau, puiser au moyen d'une cuiller de fer, une certaine quantité de métal fondu que l'on fait couler sur un vieux balai de bouleau placé au-dessus d'un baquet rempli d'eau. La fonte se granule et la sphéricité des globules ainsi obtenus permet déjà, avec un peu de pratique, de se faire une idée de la teneur approchée de silicium.

Les globules sont desséchés et pulvérisés au mortier d'Abich.

On opère sur 0,500 gr. de la poudre fine que l'on attaque dans une capsule de platine par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on chauffe. Évaporer à sec, reprendre, filtrer à la trompe, calciner dans un courant d'oxygène pour brûler le graphite et peser. Durée de l'opération : Environ 15 minutes.

Cuivre

Dosages isolés. — En principe, le cuivre est séparé sous forme de sulfure que l'on redissout dans l'acide nitrique et que l'on titre par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium en liqueur acétique.

Le mode opératoire est simple : Prendre de 1 à 5 grammes de métal que l'on attaque dans une fiole poire par 50 à 250 centimètres cubes d'acide sulfurique au cinquième. Chauffer jusqu'à dissolution complète du métal ; étendre avec de l'eau bouillante afin de porter le volume à 250 ou 300 centimètres cubes, puis ajouter peu à peu, dans la liqueur maintenue à l'ébullition, 3 grammes d'hyposulfite de sodium en cristaux et faire bouillir jusqu'à ce que la liqueur soit éclaircie.

Filtrer, laver, calciner ; le résidu est traité par l'acide nitrique pour dissoudre le cuivre. On ajoute de l'ammoniaque pour s'assurer de la présence du cuivre et séparer les petites quantités de fer entraînées. La liqueur ammoniacale est séparée du précipité, acidifiée par l'acide nitrique et évaporée à sec, pour volatiliser les sels ammoniacaux. On reprend avec quelques gouttes d'acide nitrique, on ajoute un léger excès de carbonate de soude et finalement on acidifie par l'acide acétique.

Dans la liqueur qui doit occuper un volume de 10 à 20 centimètres cubes, on ajoute 1 gramme d'iodure de potassium et on titre, au moyen de l'hyposulfite, l'iode mis en liberté par la réaction du cuivre sur l'iodure. Réaction finale très nette. — *Durée de l'opération.* — Environ 1 heure. — *Dosages par séries.* — Ce mode opératoire convient bien pour le dosage par séries.

Approximation d'exactitude. — Méthode très précise ; on dose le cuivre à 0,005 $^{0}/_{0}$ près.

Chrome

Dosages isolés. — On suivra strictement la méthode volumétrique décrite par M. Stead, avec tous les détails voulus, et qui sera succinctement rappelée ci-dessous.

En principe, on dissout l'acier dans l'acide sulfurique étendu ; on oxyde le chrome par le permanganate de potassium décomposé l'oxyde de manganèse en excès par l'acide chlorhydrique, chasse le chlore et titre l'acide chromique avec le sulfate ferreux et le permanganate.

Le mode opératoire est le suivant : Traiter 1 à 2 grammes d'acier par 30 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/3, évaporer jusqu'à formation de cristaux de sulfate de fer anhydre. Reprendre avec de l'eau. S'il y a un résidu noir et lourd, on le fond avec un demi-gramme de peroxyde de sodium et on ajoute à la liqueur principale. Diluer à 300 centimètres cubes environ, ajouter 1 gramme de permanganate dissous dans le moins possible d'eau chaude et faire bouillir. La liqueur doit rester colorée en rose, tandis qu'il se forme un dépôt d'oxyde de manganèse.

Ajouter peu à peu de l'acide chlorhydrique fort et faire bouillir jusqu'à ce que l'on obtienne une liqueur claire exempte de chlore.

Faire refroidir, porter le volume de la liqueur à 600 ou 800 centimètres cubes et titrer le chromate au moyen du sulfate ferreux, etc.

Durée de l'opération. — Environ 1 heure pour les aciers.

Dosages par séries. — On appliquera la même méthode que pour les dosages isolés.

Approximation d'exactitude. — Procédé très précis. On dose facilement le chrome à 0,05 près.

Remarques. — Pour le ferrochrome, difficilement attaquable par l'acide sulfurique étendu, on procède directement à l'attaque par le peroxyde de sodium dans des capsules de nickel.

Observations. — En ce qui concerne le *nickel*, le *tungstène*, le *molybdène*, le *titane* et l'*aluminium*, que l'on rencontre fréquemment dans les produits sidérurgiques, l'auteur de cette note ne peut préconiser aucune méthode *rapide* dont il ait éprouvé l'exactitude et la commodité.

LES NOUVEAUX COLORANTS PHÉNOLIQUES

Par M. le Dr **Rodolphe Bernard**.

Les trois qualités principales que l'on demande à un colorant tant en teinture qu'en impression sont la beauté, la solidité et le bon marché.

La réunion de ces trois propriétés sur un seul et même produit coloré constituerait le colorant idéal.

Il va sans dire qu'un semblable colorant n'a point encore été trouvé et quel que soit le nombre des colorants dont nous disposions il n'en est aucun qui satisfasse entièrement à cet idéal rêvé. On connait toutefois toute une série de colorants dits solides qui s'en rapprochent beaucoup. Tels sont par exemple les oxyanthraquinones ou alizarines ; les azoïques oxycarboxylés (appelés aussi improprement alizarines) et les colorants phénoliques que prépare actuellement la Société chimique des Usines du Rhône.

Ces derniers dérivés, obtenus en dissolvant les colorants insolubles dans le phénol, se recommandent tout spécialement pour l'impression sur tissus et sont en général plus solides et meilleur marché que les colorants concurrents. Leur découverte est due aux beaux travaux de M. le Dr Gassmann sur l'application des colorants insolubles en impression (1). — Ce chimiste en fit breveter la préparation et l'application en avril 1897 (2). Peu après la Société chimique des Usines du Rhône se rendait acquéreur des brevets Gassmann pour la plupart des pays.

Nous nous proposons ici d'étudier ces colorants avec quelques détails et à défaut d'autre classification plus avantageuse nous les rangerons d'après leur nuance.

I. — Colorants roses.

La Société Chimique des Usines du Rhône prépare deux types principaux de colorants phénoliques roses ; les roséolines et les carborubines.

1. *Roséolines* brevetées, Société chimique des Usines du Rhône marques JS, BS, 5 BS et 6 BS.

Formules d'impression (*Laine et Soie*)

Impression au rouleau		*Impression à la planche*	
Colorant	3,5	Colorant	5
Acide acétique	1,75	Acide acétique	2,5
Epaississant gomme ou GD_1	94,75	Epaississant gomme ou GD_1	92,5

Imprimer, sécher, vaporiser 20 minutes sans pression, laver et sécher.

Les roséolines sont obtenues en dissolvant dans le phénol les éthers insolubles des fluorescéines halogénées.

Elles s'appliquent spécialement sur laine et sur soie et fournissent des roses relativement solides dont les teintes varient du rose jaune au rose violacé.

Elles sont appelées à faire concurrence aux éosines solubles en impression.

2. *Carborubines brevetées.* — Société Chimique des Usines du Rhône marque S et JS.

Formules d'impression

Impression sur coton		*Impression sur laine et soie*	
Colorant	5	Colorant	3,5
Acide acétique	2,5	Acide acétique	1,5
Tannin acétique	5	Gomme ou épaississant GD_1	95
Epaississant gomme ou AM_1	87,5		

Coton : Imprimer, sécher, vaporiser trois quarts d'heure, passer en émétique à 10 grammes par litre, à 65° pendant 10 minutes, laver, savonner, laver, sécher.

Laine et soie : Imprimer, sécher, vaporiser 20 à 30 minutes, laver, sécher.

Nota. — 1° L'épaississant AM_1 se prépare comme suit :

Amidon	800	Huile d'olive	400
Acide acétique	400	Eau	12600

Cuire dans une marmite à double fond chauffée à la vapeur.

2° L'épaississant GD_1 se prépare comme suit :

I. Adragante bonne	75
Eau	1000

Laisser digérer 3 jours puis cuire pendant 2 heures dans une marmite à double fond.

II. Dissoudre à l'ébullition Salépide G stérilisé à l'acide salicylique	40
Eau	1000

Mélanger les deux solutions à chaud et laisser refroidir.

(1) Ces travaux se trouvent résumés dans le numéro du *Moniteur* d'août 1897, page 650 et suivantes : et dans le *Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse* de la même année, page 237.

(2) Brevet français 265607 du 2 avril 1897.

Le nom de carborubines a été donné aux solutions phénoliques des rhodamines insolubles.

Ces produits se distinguent par les splendides colorations qu'ils permettent d'obtenir. Sur coton, notamment, ils donnent des roses brillants bien supérieurs à ceux que fournit la rhodamine 6G. Leur solidité est relativement bonne. Ils résistent au savon bouillant et deviennent plus foncés et plus bleus sous l'influence des acides (1).

II. — Colorants violets.

Cette classe de composés se divise en deux subdivisions : les carboionines et les mauvazines.

1. *Carboionines brevetées.* — (Société Chimique des Usines du Rhône, marque BS et 2BS).

Quoique nous possédions déjà toute une série de colorants violets de toutes nuances, il en est peu qui soient solides. L'introduction de ces deux nouveaux violets solides dans la liste des colorants pour coton n'est donc nullement déplacée, quel que soit le nombre de leurs concurrents. Leur beauté et leur vivacité sont comparables, à celles des plus beaux violets connus et leur solidité au moins égale à celle des violets solides au chrome. Ils résistent notamment très bien au savon bouillant et remontent aux acides (2).

On les imprime d'après la formule adoptée pour les carborubines.

2. *Mauvazines brevetées.* — Société chimique des Usines du Rhône. Marque S. (n° 5 de la carte d'échantillons).

Ce produit se distingue par son bas prix et par sa nuance prune toute spéciale. Par nuançage il permet d'obtenir des gris et des noirs.

Sa solidité est remarquable. Il baisse très peu au savon bouillant, remonte aux acides et ne varie que relativement peu au chlore. On l'imprime comme suit :

Formules d'impression

Coton

Colorant	15
Acide acétique	5
Tannin acétique	15
Epaississant gomme ou AM_1	65

Imprimer, sécher, vaporiser 1 h. 1/2, passer en émetique à 10 gr. par litre à 65° pendant 10 minutes, laver, savonner, laver, sécher.

Laine et Soie

Colorant	7,5
Acide acétique	3,75
Epaississant gomme ou GD_1	65

Imprimer, sécher, vaporiser 20 à 30 minutes, laver, sécher.

III. — Colorants bleus.

Cette classe de composés peut se diviser en trois subdivisions : les carbazurines, les gallazurines et les heliazurines.

1. *Carbazurines brevetées.* — Société Chimique des Usines du Rhône, marque RS, BS, et 2BS. Dans la classe des carbazurines viennent se ranger une série de bleus marines dont les teintes varient du bleu vert rabattu au violet bleu rabattu. Ces colorants sont remarquablement solides aux alcalis, aux acides et au chlore. Ils sont de plus, d'un prix relativement peu élevé. Nuancés avec le violet méthyle, le bleu Victoria, la rhodamine, la safranine, ou le vert éthyle, ils permettent d'obtenir un nombre incalculable de nuances bleues différentes. Ces produits sont tout désignés comme substituts du bleu acétine de la Badische Anilin und Sodafabrik et de l'Indigo.

C'est surtout à ce dernier produit qu'ils sont appelés à faire une redoutable concurrence. Les teintures et les impressions obtenues à l'aide des Carbazurines ont en effet l'avantage d'être plus belles, plus solides et moins coûteuses que celles obtenues avec l'indigo.

Formules d'impression

Coton

Colorant	10
Acide acétique	5
Tannin acétique	5
Epaississant AM_1	80

Imprimer, sécher, vaporiser, passer en émetique à 10 grammes par litre à 65° pendant 10 minutes, laver, savonner, sécher.

Laine et Soie

Colorant	5
Acide acétique	2,5
Epaississant GD_1	92,5

Imprimer, sécher, vaporiser, laver et sécher.

Nota. — Le n° 4 de la carte d'échantillons a été imprimé avec la carbazurine 2BS.

Gallazurines brevetées. — Société Chimique des Usines du Rhône. Marque S (nos 1 et 2 de la carte d'échantillons). N° 1 « échantillon imprimé au chrome, savonné à froid ». N° 2 « échantillon imprimé au chrome, savonné bouillant pendant 20 minutes ».

Dans la série des gallazurines nous ne trouvons qu'un seul terme : la gallazurine S. Ce produit est appelé à faire concurrence aux produits similaires (phénocyanine ou bleu d'alizarine). Il se fixe en général plus régulièrement que la phénocyanine et donne des nuances plus vives que le bleu d'alizarine. Il se recommande pour l'impression sur laine et pour le vigoureux.

(1) Nota. — L'échantillon n° 3 de la carte d'échantillons a été imprimé à l'aide de la carborubine JS.
(2) Le n° 7 de la carte d'échantillons a été imprimé avec de la carboionine BS.

On l'imprime à la manière des carbazurines ou d'après la formule.

Colorant	10	Acétate de chrome à 16°B	5
Acide acétique	5	Epaississant	80

Imprimer, sécher, vaporiser 20 à 30 minutes pour la laine et la soie et une demi heure pour le coton, laver, savonner, laver, sécher.

Les impressions fournies dans ce dernier cas ont une nuance plus verte que celles obtenues au tannin.

3. *Héliazurines brevetées.* — Société Chimique des Usines du Rhône, marque S.

Dans la classe des héliazurines nous ne trouvons qu'un seul terme, l'héliazurine S. Ce colorant est une solution phénolique de bleu insoluble de la série du triphénylméthane. Il donne sur soie notamment des bleus d'une pureté remarquable, et d'une solidité supérieure à celle des bleus concurrents. Il se recommande aussi dans l'impression sur coton et fournit sur ce textile des bleus marines d'une remarquable solidité.

Ce produit mérite donc aussi d'être pris en sérieuse considération. La formule d'impression que nous avons donnée pour les carborubines se recommande aussi pour l'impression de l'héliazurine.

V. — Colorants gris.

Les colorants phénoliques de couleur grise connus jusqu'à ce jour ont reçu les noms de cariobrysines et de chlorobrysines.

1. *Cariobrysines brevetées.* — Société Chimique des Usines du Rhône, marque JS et NS.

Formules d'impression

Impression sur Coton

Colorant	10
Acide acétique	5
Tannin acétique	5
Epaississant	80

Imprimer, sécher, vaporiser 3/4 d'heure, passer en émetique à 10 gr. par litre à 65° pendant 10 minutes, laver, savonner, laver, sécher.

Impression sur Laine et Soie

Colorant	10
Acide acétique	5
Epaississant gomme ou GD_1.	

Imprimer, sécher, vaporiser 20 à 30 minutes, laver et sécher

Ces produits se font remarquer par leurs réelles qualités de bon marché. Ils sont de plus d'une bonne solidité.

Nota. — Le n° 8 de la carte d'échantillons est imprimé à l'aide de la cariobrysine JS.

2. *Chlorobrysines brevetées.* — Société Chimique des Usines du Rhône, marque S. (n° 6 de la carte d'échantillons).

Formule d'impression

Colorant	10	Acétate de chrome à 16°B	10
Acide acétique	5	Epaississant	75

Imprimer, sécher, vaporiser 1 1/2 heure, laver, savonner et sécher.

Ce produit fournit en impression des tons vert-grisâtres assez vifs, très solides aux savons et aux acides. Il est appelé à faire concurrence à la céruléine.

Nous citerons pour clore la liste des nouveaux colorants phénoliques, les chromabrysines qui imprimées au chrome donnent des bruns de toutes nuances, la Nigrocarbine qui donne sur soie des noirs bleus intéressants ; et les Azobrysines au tannin.

Tels sont les colorants phénoliques que la Société Chimique des Usines du Rhône nous fait connaître aujourd'hui.

La fixation de ces colorants ne diffère nullement de celle des colorants solubles, correspondants, elle a lieu comme pour ces derniers au vaporisage. Dans cette opération le phénol est entièrement entraîné par la vapeur d'eau, et le colorant se précipite sur les tissus dans un état de division extrême. Sous cette forme l'affinité des tissus pour la matière colorante peut produire librement son effet et le colorant se trouve combiné aux tissus aussi intimement que s'il avait été soluble.

En outre, la couleur fixée étant insoluble elle n'a aucune tendance à dégorger dans les blancs, ce qui permet l'obtention de blancs parfaits.

Cette dernière propriété est des plus importantes et constitue à elle seule un des plus sérieux avantages de ces produits. On ne peut maintenant rien dire de général au sujet de la solidité propre de ces colorants. Elle varie en effet avec leur constitution. Elle est supérieure toutefois dans la plupart des cas à celle des produits sulfonés correspondants.

La sulfonation a en effet pour résultat de diminuer concurremment l'insolubilité et la solidité des matières colorantes.

Ces produits sont en général meilleur marché, d'un rendement plus élevé et d'un maniement plus commode que celui des matières colorantes solubles, on peut donc affirmer qu'ils seront employés en impression dans la même mesure que les colorants solubles.

MONITEUR Scientifique du Dr. Quesneville



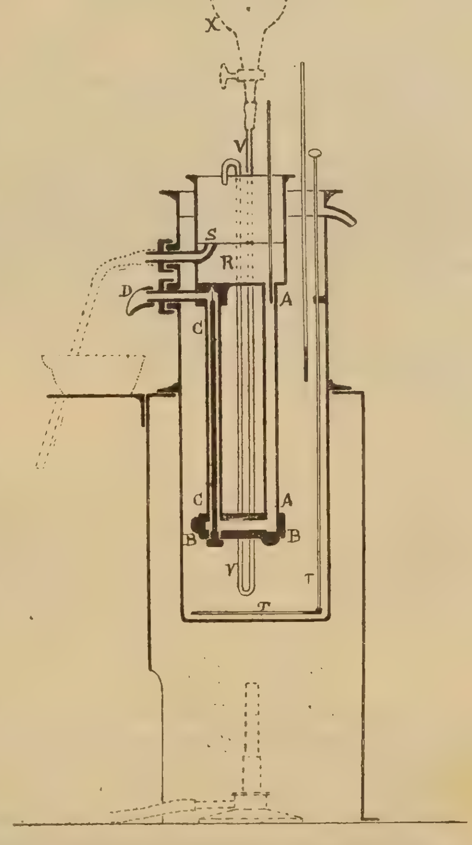
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HUILES POUR GRAISSAGE ET PLUS SPÉCIALEMENT DES OLÉONAPHTES

Par **M. A. Chenevier.**
Chef du Laboratoire aux Chemins de fer du Midi.

Depuis que l'usage des huiles minérales s'est répandu dans l'industrie mécanique, on a été amené à mesurer avec attention la fluidité de ces corps, car on arrive à obtenir des oléonaphtes d'aspects et de propriétés les plus divers ; depuis les huiles fluides comme de l'eau jusqu'aux graisses consistantes analogues au suif.

On comprend aisément combien il est important, surtout avec l'usage des graisseurs automatiques, d'employer sur une machine des huiles de qualité constante. Pour cela il ne suffit pas de l'examen superficiel d'un praticien, qui peut à la rigueur apprécier assez bien à froid la consistance d'une huile, mais il est surtout nécessaire de connaître quelles seront les propriétés de cette huile à la température moyenne des organes en frottement qu'elle doit lubrifier, de savoir même comment elle se comportera à haute température en cas de chauffage.

La question posée revient donc à déterminer la fluidité des lubrifiants à la température où ils sont utilisés, et en second lieu à établir le diagramme des fluidités à différentes températures pour connaître comment ils se comporteront dans les graisseurs et aussi dans les organes en frottement, si, par suite d'un accident, la température vient à changer, ou si on veut les employer dans des conditions différentes, par exemple, au graissage des cylindres en même temps qu'à celui des pivots.



Au point de vue pratique, l'appareil à fluidités doit résoudre le problème suivant : Etant donné un lubrifiant qui donne à l'usage les meilleurs résultats et connaissant le diagramme des fluidités de celui-ci, juger de la valeur d'un autre lubrifiant en établissant son diagramme et le comparant au premier.

Nous avions établi précédemment (1) un appareil à fluidités en vue surtout d'une grande précision, permettant d'obtenir des températures très fixes par circulation extérieure des vapeurs de corps purs. Après avoir reconnu par l'usage l'importance des résultats obtenus, nous avons établi un nouveau modèle plus simple, d'un maniement plus rapide, permettant d'établir des diagrammes jusqu'aux températures les plus élevées (200° et plus), ce qui devient nécessaire dans l'étude des huiles à cylindres pour machines à haute pression.

Description de l'appareil. — Ce nouvel appareil se compose essentiellement d'un système capillaire CC dont la section horizontale forme une couronne de 0,3 mm. d'épaisseur, constituée par l'espace laissé libre dans l'intérieur d'un tube en cuivre calibré (de 5 millimètres de diamètre intérieur et 200 millimètres de long), par une tige également en cuivre fixée exactement dans l'axe par le guidage de ses deux extrémités. Comme la moindre erreur dans le calibrage change beaucoup le débit de l'appareil, il est toujours plus prudent de l'étalonner avec un liquide de fluidité connue et régulière, l'huile de colza, par exemple.

Ce système capillaire aboutit par chaque extrémité à 2 tubes de diamètre assez fort pour n'exercer qu'une résistance insignifiante au débit du liquide, en haut à un tube horizontal DD terminé par un bec mobile, en bas à un autre tube BB formant branche inférieure d'un U dont l'autre branche AA, verticale et parallèle au système capillaire, débouche dans le réservoir R à trop-plein S.

Le tout est enveloppé par un bain d'huile d'une contenance de 7 litres, muni d'un agitateur T, en forme de croissant, pour obtenir une température uniforme dans toutes les parties. Dans ce

(1) V. *Mémoires de la Soc. des Sc. phys. et natur. de Bordeaux.* Année 1887. 3e Série. T. III p. 405-416. Nouvel appareil pour mesurer la fluidité des huiles, par Berland et Chenevier.

bain plonge également un tube en cuivre V, amenant l'huile d'une boule à robinet X, formant premier réservoir et réglant le débit. Grâce à ce tube, l'huile arrivant en R est déjà presque à la température voulue pour l'expérience. Le bain est chauffé par un bec de gaz placé dans l'enveloppe en tôle formant support, qui recouvre une partie de l'appareil. Au-dessus de cette enveloppe il est bon de recouvrir le reste de l'appareil d'un molleton épais, pour diminuer le rayonnement, très sensible à partir de 100°. Un thermomètre est placé dans le réservoir R à l'entrée du tube M, pour vérifier la température du liquide entrant dans le mesureur, deux autres dans le bain d'huile, un en bas, l'autre en haut.

Fonctionnement de l'appareil. — Pour effectuer une mesure, l'appareil étant soigneusement nettoyé et mis en place, on verse l'huile à essayer dans la boule à robinet et on la fait couler dans le réservoir R, de façon que l'huile sorte en même temps par l'extrémité D et par le trop-plein S. On chauffe, en manœuvrant l'agitateur pour atteindre la température voulue et on la maintient constante en réglant le robinet de gaz. (On pourrait aussi loger un régulateur de température dans le bain d'huile, mais ce ne serait pas plus exact et on perdrait plus de temps).

La température voulue étant atteinte et le débit réglé de façon que l'huile coule goutte à goutte du trop-plein, on recueille dans un récipient taré l'huile écoulée en D pendant un temps exactement mesuré (1 à 12 minutes), de façon à obtenir de 1 à 10 grammes d'huile. Après avoir laissé refroidir, on pèse sur une balance donnant le centigramme. On rapporte les résultats trouvés en grammes, à l'unité de temps, l'heure.

Cet appareil indique donc en poids, dans les conditions particulières énoncées, la vitesse d'écoulement ou fluidité des liquides lubrifiants, à diverses températures, sous pression constante. Si, comme nous le verrons dans certain cas, on a besoin des indications de fluidités en volumes, on déterminera plus exactement ceux-ci en divisant les poids par les densités propres à chaque température.

Application à la mesure des coefficients de frottement. — M. le Général Petroff, dans une savante Etude théorique et expérimentale (1), considère que le frottement médiat et le graissage se produisent quand une couche liquide sépare complètement deux corps solides frottants. Si, toutes choses égales d'ailleurs, on compare deux lubrifiants répondant à cette première condition, les formules et expériences de M. Petroff donnent entre eux la relation suivante :

$$\frac{F'}{F} = \frac{\mu'}{\mu},$$

dans laquelle F et F′ représentent, pour les conditions étudiées, les forces de frottement médiat correspondant à chaque lubrifiant, μ et μ' des coefficients propres au frottement intérieur de chaque lubrifiant.

La force de frottement médiat est ici la résistance totale due au frottement, quand les corps frottants sont suffisamment lubrifiés. La force de frottement intérieur est la force développée par les parties du liquide qui frottent les unes contre les autres.

On peut donc dire que pour un même organe la force de frottement d'un lubrifiant est proportionnelle à son coefficient μ. Ce coefficient μ a été déterminé par M. Petroff au moyen d'un appareil dans lequel on faisait écouler un liquide dans un tube de verre capillaire parfaitement calibré, le liquide arrivant d'un réservoir où il recevait la pression de l'air comprimé et s'écoulant à travers le tube dans un autre réservoir où on mesurait le débit, le tout plongé dans un bassin à une température connue, μ était calculé par la formule :

$$\mu = \frac{\pi . d^4 . p . \Theta}{128 . L . q},$$

dans laquelle d est le diamètre intérieur du tube, L sa longueur, p la pression sous laquelle se produit l'écoulement, q la capacité de la boule du récipient, Θ le temps nécessaire pour remplir cette capacité.

Dans notre appareil, l'opération se ramène à mesurer la quantité de liquide écoulé dans un temps donné à travers un espace annulaire assez étroit pour être capillaire. La formule de M. Petroff sera donc applicable. La pression et le temps restant constants pour une température donnée, la quantité q de liquide écoulé est seule variable, et on peut poser une constante propre à l'appareil :

$$\frac{\pi . d^4 . p . \Theta}{128 . L} = C,$$

d'où :

$$\mu = \frac{C}{q}.$$

Si nous prenons l'huile de colza dont les propriétés physiques ne varient guère d'un échantillon à un autre, nous connaissons μ d'après les tableaux de M. Petroff et q les volumes en cen-

(1) *Revue Générale des chemins de fer*. Mai 1888, p. 280-285 ; et *Moniteur Scientifique*, Octobre 1891, 1072-1081, d'après *Dinglers polytechnisches journal*, t. 280. fasc. 1 et 2.

timètres cubes d'huile de colza écoulés à l'heure d'après nos mesures à l'appareil ; par suite le produit.

$$\mu . q,$$

fournira la valeur de C, constante de notre appareil. Voici les valeurs calculées et la moyenne qu'on en retire.

TABLEAU I

Températures	Valeurs de μ pour l'huile de colza d'après Petroff	Valeurs de q en cent. cubes dans notre appareil pour le colza	Valeurs correspondantes de C
10°	0,01438	10,4 centimètres cubes	0,150
20°	0.00937	14,2 » »	0,133
40°	0,00409	30,2 » »	0,155
	Valeur moyenne de C.		= 0,146

Connaissant maintenant la constante de notre appareil, nous pourrons déterminer le coefficient de frottement μ pour d'autres huiles après avoir transformé les indications en poids en des volumes équivalents pour les températures correspondantes.

Voici quelques résultats et des graphiques correspondants obtenus pour quelques huiles jusqu'à 100°, applicables surtout au graissage des pivots. Nous y ajoutons ensuite quelques chiffres de fluidités jusqu'à 200°, applicables aux huiles à cylindres et en dehors du calcul des coefficients de frottement.

TABLEAU II

QUANTITÉS EN GRAMMES D'HUILE ÉCOULÉES A L'HEURE DANS NOTRE APPAREIL

Températures	Huile de colza soutirée (*a*)	Mazout russe résultant de distillerie des pétroles du Caucase (*b*)	Huile de schiste Bourbon Saint-Hilaire (Allier) (*c*)	Huile de résine des Landes (*d*)	Mélange 9 p. Mazout 1 p. schiste Bourbon Saint-Hilaire (*e*)	Mélange récent 60 p. Mazout 25 p. h. résine 15 p. h. colza (*f*)	Mélange ancien retiré du service 60 p. Mazout 25 p.h. résine 15 p. h. colza (*g*)
20°	13 grammes	4	170	8	8	7	4
40°	27 »	9	289	33	15	15	10
60°	51 »	25	423	91	36	36	37
80°	86 »	53	572	175	73	73	83
100°	124 »	96	733	287	125	125	142

Graphique correspondant au tableau II.

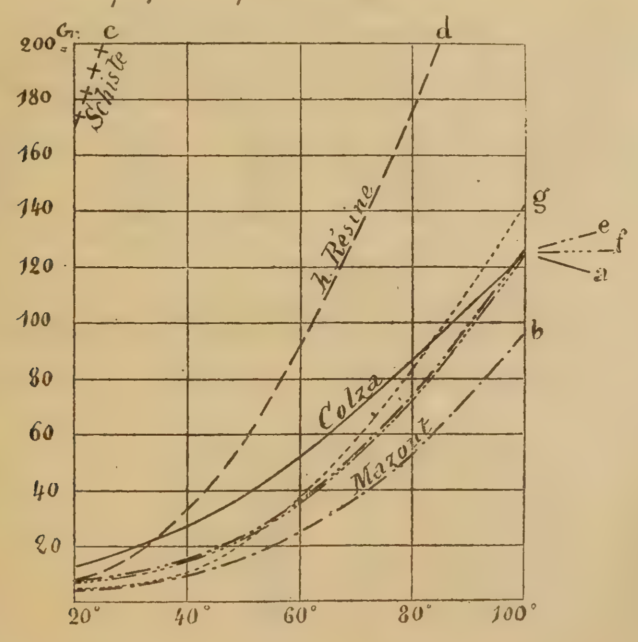
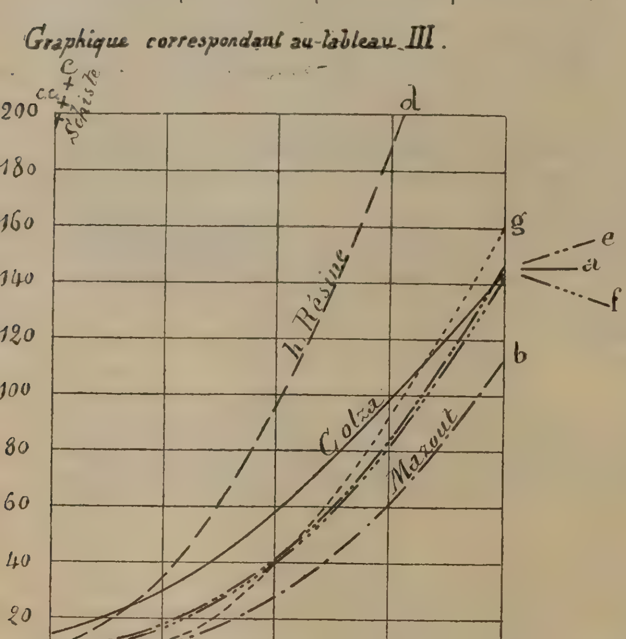


TABLEAU III

QUANTITÉS EN CENTIMÈTRES CUBES CORRESPONDANT AUX POIDS DONNÉS DANS LE TABLEAU II

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
20°	14,2 cc.	4,4	195	8,3	8,8	7,6	4,2
40°	30,2	10	348	34,6	16,8	16,5	10,7
60°	58	28	499	97	41	40	40
80°	98	61	685	189	84	82	92
100°	144	112	893	314	146	143	160



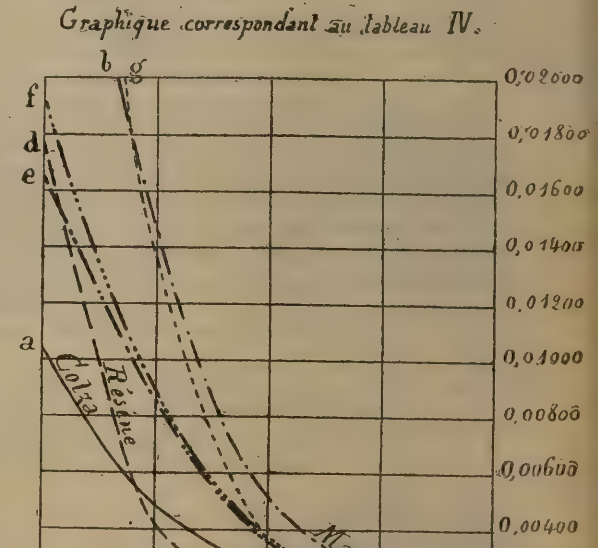


TABLEAU IV

VALEURS DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT μ D'APRÈS LES CHIFFRES DU TABLEAU III

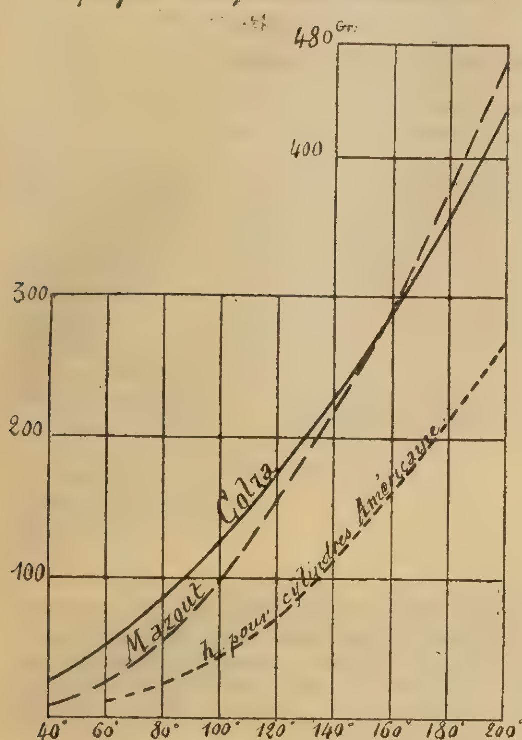
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
20°	0,01028	0,03318	0,00075	0,01759	0,01659	0,01921	0,03476
40°	0,00483	0,01460	0,00042	0,00422	0,00869	0,00885	0,01364
60°	0,00253	0,00518	0,00029	0,00150	0,00357	0,00365	0,00361
80°	0,00149	0,00240	0,00021	0,00077	0,00174	0,00177	0,00159
100°	0,00101	0,00130	0,00016	0,00046	0,00100	0,00102	0,00079

TABLEAU V

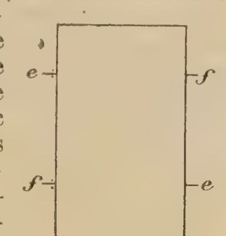
FLUIDITÉ. — HUILES POUR CYLINDRES

QUANTITÉS EN GRAMMES D'HUILE ÉCOULÉES A L'HEURE DANS NOTRE APPAREIL JUSQU'A 200°

Températures	Huile de colza soutirée (a)	Mazout russe (b)	Huile pour cylindres américaine N.
40°	27 grammes	9 grammes	—
60°	51 »	25 »	12 grammes
80°	86 »	53 »	24 »
100°	124 »	96 »	45 »
120°	174 »	154 »	72 »
140°	229 »	219 »	113 »
160°	289 »	290 »	160 »
180°	354 »	339 »	211 »
200°	435 »	468 »	268 »



Vérification pratique par frottement. — Par un moyen pratique et direct nous avons vérifié si l'application à notre appareil des principes de M. Petroff était exacte. Le résultat, quoique ne fournissant que des données comparatives, a confirmé les indications des expériences précédentes. On a remarqué dans le Tableau IV que pour toutes les huiles le coefficient de frottement μ diminue à mesure que la température augmente. On sait aussi que le travail absorbé par le frottement se transforme en chaleur. On doit donc arriver dans des organes en frottement et bien lubrifiés à un état d'équilibre dans lequel, une certaine température étant atteinte, le coefficient de frottement μ est diminué de façon que la chaleur dégagée est égale à celle perdue par rayonnement et conductibilité et que la température ne varie qu'avec les conditions de mouvement. Par suite, la température sera plus élevée, à conditions égales d'ailleurs, pour les lubrifiants où μ a une valeur moyenne plus forte. On a mesuré en cours de route, sur des essieux de wagons, les températures des couches lubrifiantes (ou plus exactement des coussinets). Les essieux fonctionnaient dans les mêmes conditions et étaient lubrifiés à l'aide de deux huiles différentes de coefficients de frottement connus (huiles *e* et *f* des tab. II-IV). Les huiles en essai étaient placées respectivement comme l'indique le schéma ci-contre.



Dans ces essais, les températures des couches lubrifiantes ont varié entre 20° et 45°: or, d'une façon constante, les nombreuses observations ont fait ressortir un écart de 5° à 6° en moins en faveur de l'huile (*e*).

On pourra donc avec notre appareil examiner aussi bien les huiles à pivots que les huiles à cylindres.

Pour les huiles à pivots, en appliquant les principes de M. Petroff, comme nous l'avons fait, on appréciera leur résistance au frottement en même temps que les variations de fluidité influant sur le débit au graissage, soit quand elles sont fraîches, soit quand elles ont été modifiées ou altérées par l'usage ou une trop longue conservation. Car il ne faut pas négliger dans un lubrifiant sa stabilité qui est généralement liée à ses propriétés chimiques : acidité, oxydabilité, etc.

Quant aux huiles pour cylindres, la mesure des fluidités à haute température fournira des renseignements précieux sur leur manière de se comporter en service, leur stabilité et leur vitesse d'entrainement par les vapeurs. Comme pour les huiles à pivot, le meilleur lubrifiant sera celui dont la fluidité et les propriétés varieront le moins dans les limites de température à prévoir pour l'usage, de façon à ce que l'épaisseur de la couche lubrifiante soit toujours suffisante.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Méthodes actuelles d'essai du fer et de l'acier

Par **M. Kreutzpointner.**

(*Journal of the Franklin Institute.* Vol. CXLV. n° 6, Juin 1898).

Tous les métaux sont des corps plus ou moins *visqueux*. Il s'ensuit que le but qu'on se propose en essayant un métal est de mesurer son degré de viscosité ; et comme c'est de cette qualité que l'on déduit si le métal est propre ou non à accomplir un travail donné, il est clair que les méthodes d'essai n'ont de valeur pratique qu'en raison du soin apporté dans les expériences et dans l'observation des phénomènes qui s'accomplissent sous l'action des efforts auxquels le métal est soumis.

En raison de la complexité des phénomènes produits par les différents facteurs tendant à briser une construction métallique, et des qualités très variables de ses différents éléments ; en raison également de ce que l'ingénieur n'a pas toujours l'occasion de faire des comparaisons appropriées suivant les différentes qualités de métal, il n'existe pas à l'heure actuelle cette uniformité d'opinion au sujet des propriétés du fer et de l'acier, qui conduirait au maximum d'économie provenant d'un système uniforme dans les essais.

Parmi les différentes méthodes d'essai des métaux, la plus employée est celle de rupture par traction. Quoiqu'on en ait exagéré considérablement la valeur, elle est évidemment d'une grande importance au point de vue des propriétés physiques, et procure à l'ingénieur une base solide pour ses calculs.

Si l'on considère qu'un essai de pliage ou de rupture après entaille faite à la pièce fait souvent mieux voir sa constitution intérieure qu'un essai de traction, l'on peut affirmer, et l'expérience de chaque jour le prouve, que pour des pièces en fer de qualité ordinaire l'on dépense temps et argent dans des essais de traction alors qu'un essai de rupture après entaille remplirait aussi bien le but cherché et quelquefois mieux. Le seul avantage du côté de l'essai de traction en pareil cas est la sûreté absolue des renseignements qu'il donne, tandis que l'autre exige du jugement et la connaissance des procédés de fabrication du métal essayé.

Différents phénomènes se succèdent pendant un essai de traction. Ce sont : la limite élastique, la charge de rupture, l'allongement correspondant et la striction.

L'élasticité du fer ou de l'acier est une fonction complexe de la viscosité du métal, de la dureté des cristaux ou des fibres qui le constituent et de la force de cohésion qui réunit ces cristaux ou ces fibres.

L'on conçoit que le premier effort appliqué à la pièce a pour effet de rapprocher fibres ou cristaux. Si cet effort est supprimé avant que les cristaux ne se soient déformés, ces derniers retournent à leur position première. On est alors dans la période élastique. Si l'effort est suffisant pour produire un glissement et une déformation des cristaux, ces derniers, une fois l'effort supprimé, ne retourneront qu'en partie à leur position première. Si l'on continue, il arrive un moment où la viscosité du métal entre en jeu. Le métal alors *coule* visiblement, et il s'écoule même avec une telle vitesse qu'il ne peut soutenir l'effort qu'il avait soutenu jusqu'alors. Ce moment est indiqué par la machine à essayer dont le levier gradué tombe. Si la charge est alors supprimée, le recul est très faible et la déformation totale peut atteindre de 0,76 mm. à 5 millimètres. Après la chute du levier gradué, le métal est brisé plus ou moins rapidement.

C'est la charge correspondant au moment de la chute du levier que les ingénieurs appellent *limite élastique*, et cela d'une manière absolument générale.

La figure 1 représente la structure intérieure d'une pièce d'acier. La forme des éléments et leur disposition est évidemment infiniment variée suivant la composition chimique et le procédé de fabrication mécanique ; mais comme les effets produits sont de même nature dans les différentes barres d'acier qu'on pourrait avoir à étudier, notre exposé s'appliquera à tous les cas.

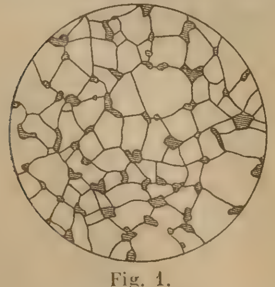


Fig. 1.

Si l'on conçoit que les cristaux durs d'acier sont ensevelis dans une matière plus molle, et que la proportion de cette dernière est plus grande au fur et à mesure que l'acier devient plus doux, il paraît aisé à comprendre que le premier effort appliqué à la pièce aura pour effet de rapprocher les cristaux et par suite de comprimer la matière qui les enveloppe. Si l'effort cesse d'être appliqué, et s'il a été constamment tenu au-dessous de la limite de compressibilité de la matière environnant les cristaux, ces derniers retourneront à leur position première sans aucune altération de forme.

La dureté, la grandeur et la configuration de ces cristaux durs, la proportion et la plasticité

de la matière qui les environne, accompagnées de toutes les complications introduites par la fabrication, les forgeages, etc., sont probablement les causes véritables de l'incertitude de la limite élastique. Puisque la limite élastique est le point ultime pour lequel le métal reprend encore sa forme première après suppression de la charge, l'on ne peut dire que le point pour lequel on constate une déformation permanente allant de 0,76 mm. à 5 millimètres est la limite élastique.

La viscosité a pour effet de changer la forme des cristaux. La force de cohésion ayant cédé à la force extérieure a permis aux cristaux de quitter leur position première et de glisser les uns sur les autres. Dans ces conditions, c'est se tromper volontairement que d'accepter la chute du levier comme limite élastique et par suite comme base de calcul.

En chargeant une éprouvette à des intervalles de 0,7 kil. en 0,7 kil. par millimètre carré, nous avons constaté que la limite élastique correspondant à la chute du levier était supérieure de 3,5 kil. par millimètre carré à celle trouvée au moyen de mesures faites sur l'éprouvette avec le compas. Les différents changements subis par le métal suivant les efforts appliqués sont représentés dans la figure 2. Sur la ligne de base OA l'allongement correspondant à chaque charge de 0,7 kil. par millimètre carré est donné en quarts de millimètre. L'allongement de charge en charge est augmenté d'échelle pour plus de clarté. L'on voit qu'entre deux charges consécutives le métal s'allonge sous une charge constante quand la limite élastique est dépassée. Sur l'éprouvette en question, les allongements entre la limite élastique à 26,71 kil. et la chute du levier à 29,53 kil. étaient si faibles (environ 0,25 mm. pour 0,7 kil. par millimètre carré) qu'ils sont représentés totalisés entre les charges de 26,71 kil. et 29,53 kil.

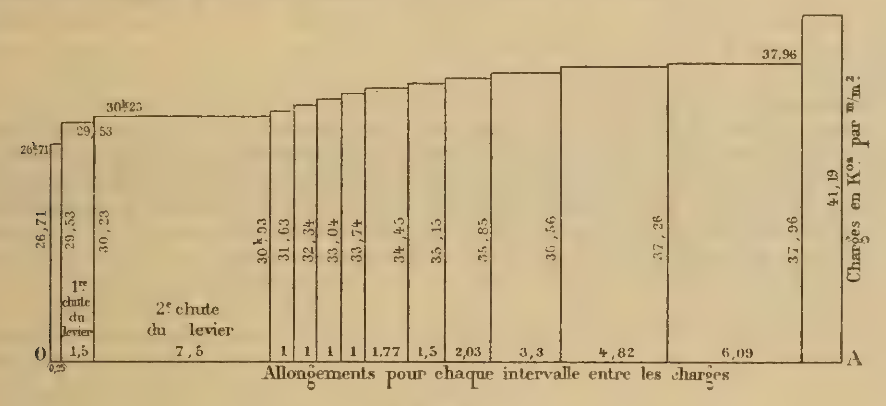


Fig. 2.

Si maintenant nous analysons ce diagramme, nous trouvons tout d'abord la limite élastique à 26,71 kil ; de là à 29,53 kil., il y a, comme nous l'avons dit, un allongemement total de 0,25 mm. A 29,53 kil. le levier tombe et l'éprouvette s'allonge de 1,52 mm. jusqu'à ce que le levier se relève à 30,23 kil. A ce moment il tombe de nouveau et il se produit un allongemeut de 7,5 mm. sans augmentation de la charge jusqu'à ce que le levier se relève pour marquer une charge de 30,93 kil. Pour les quatre intervalles suivants, l'allongement est uniformément de 1 millimètre, après quoi il augmente rapidement tous les 0,7 kil. jusqu'à la rupture qui a lieu pour 41,19 kil. par millimètre carré.

Une des objections faites contre la méthode actuelle de prendre la chute du levier comme indice de la limite élastique, consiste en ce que cette chute n'est pas perceptible aisément et qu'il y a même plus d'une chute produite ; de sorte que l'opérateur en est réduit pour ainsi dire à deviner le moment précis. Sur le diagramme précédent, par exemple, la première chute ne durant que la cinquième partie de la durée de la seconde, peut être négligée et si l'ingénieur ne tient compte que de la seconde et base ses calculs sur cette observation, il arrivera que si le métal travaille à la charge limite, il s'allongera d'une façon permanente de 0,25 mm., plus 1,52 mm., plus 7,5 mm., soit en tout 9,27 mm.

Un autre exemple frappant est tiré d'essais faits sur une éprouvette prise dans un essieu en acier.

La barre, après avoir été forgée à un diamètre de 28,56 mm., a été coupée en trois morceaux de 45,7 mm. de longueur chaque. L'éprouvette n° 1 resta intacte après le forgeage, l'éprouvette n° 2 fut portée au rouge cerise clair et refroidie lentement dans le poussier de charbon de bois, enfin l'éprouvette n° 3, après avoir été portée au rouge cerise clair, fut refroidie en même temps que le foyer.

La limite élastique fut déterminée avec le compas pendant que l'homme qui surveillait la machine notait la chute du levier.

RÉSULTATS COMPARATIFS ENTRE LA LIMITE ÉLASTIQUE OBTENUE AU MOYEN DU COMPAS ET CELLE OBTENUE AU MOYEN DE LA CHUTE DU LEVIER

Repères	Limite élastique		Point où le levier tombe		Charge de rupture	Allongement
	kilogrammes par millimètre carré	% de la charge de rupture	kilogrammes par millimètre carré	% de la charge de rupture	kilogrammes par millimètre carré	sur 203 millimètres
1	32,34 kg.	48,3	40,63 kg.	60,7	66,93 kg.	19,5
2	29,53 kg.	48,1	32,58 kg.	53,2	61,3 kg.	19
3	26,71 kg.	46,2	35,57 kg.	61,4	57,86 kg.	22

L'analyse de ces résultats montre que la limite élastique du n° 1 est 48,3 % de la charge de rupture et celle des n°s 2 et 3, 48,1 et 46,2 % respectivement.

Les limites élastiques correspondantes obtenues par l'observation de la chute du levier sont : 60,7 % pour le n° 1, 53,2 % pour le n° 2, et 61,4 % pour le n° 3.

Ces chiffres sont d'autant plus caractéristiques que l'on sait d'une manière certaine que le recuit à 480° centigrades abaisse la valeur de la charge de rupture, la limite élastique et le point où la déformation permanente apparaît, et cela en raison de la température du recuit.

Dans les *Baushinger's-Mittheilugen*. N° XIII, page 26, il est dit à ce sujet :

« Le résultat du réchauffage au-dessus de cette température (450° C.) suivi d'un refroidisse-« ment lent ou rapide a pour effet d'abaisser la limite élastique et le point où apparaissent les dé-« formations permanentes, et cela d'autant plus que la température de réchauffage a été plus « élevée. Cependant les résultats sont plus sensibles dans le cas d'un refroidissement lent. »

Nous voyons en effet que la limite élastique des pièces recuites n°s 2 et 3 est plus basse que celle du n° 1. Mais, tandis que le point de déformation permanente du n° 2 est plus bas que celui du n° 1, il est en revanche supérieur sur le n° 3 quoique ce dernier soit inférieur de 3,44 au n° 2, comme charge de rupture. Nous voyons ainsi que la méthode qui consiste à mesurer la limite élastique avec un compas, quelque primitive qu'elle soit, mérite beaucoup plus de confiance que l'observation de la chute du levier, laquelle ne donne pas seulement un chiffre trop élevé, mais aussi des résultats en désaccord avec l'expérience aussi bien théorique que pratique.

Comme la limite élastique est une fonction complexe du mouvement moléculaire des cristaux, il s'ensuit que la moindre déformation permanente indique un changement complet dans la structure du métal, et si l'on vient à charger un métal de 2,1 kil. à 8,4 kil. par millimètre carré, au-dessus du point où la déformation permanente apparaît, c'est-à-dire au moment même où l'allongement croît plus vite que la charge, on atteint rapidement le point de rupture.

Il s'ensuit que la méthode qui consiste à ne tenir compte que de la chute du levier est mauvaise de tous points, car à ce moment l'on a affaire à un métal dont la structure est entièrement changée et parfaitement inconnue. On ne peut donc s'en servir pratiquement comme base de calculs ; et plutôt que de se servir d'une pareille observation, il serait encore mieux de n'en pas faire du tout.

Les procédés de fabrication ont atteint en général un tel degré de perfection qu'il n'est pas nécessaire de déterminer la limite d'élasticité sur chaque éprouvette. Si j'insiste autant sur ce sujet, c'est parce qu'au-delà de la limite élastique l'on a affaire à un métal dont la constitution est totalement inconnue.

On est d'autant moins excusable de se déclarer satisfait d'une méthode aussi imparfaite que celle dont nous avons parlé, qu'il existe aujourd'hui des machines à essayer qui, si elles ne donnent pas d'une manière parfaite la limite élastique, sont néanmoins d'une exactitude très suffisante. La charge de rupture est certainement un renseignement de grande valeur ; d'un autre côté, l'on a proposé d'y substituer la connaissance du poids nécessaire à briser la pièce au choc, mais c'est là une méthode peu sûre et qui a été abandonnée.

L'allongement mesuré est un indice de la ductilité ; il donne une idée de la plasticité qui permet au métal de subir les chocs.

L'*écoulement* du fer ou de l'acier sous l'action de la tension qu'ils supportent peut être retardé par une configuration impropre de l'éprouvette, et l'allongement mesuré ne méritera confiance que si l'éprouvette est conformée de manière à ne pas entraver l'écoulement du métal. Celle adoptée généralement aujourd'hui (203 millimètres) est excellente de tous points.

La striction, au contraire, n'est pas de grande valeur en tant qu'indice de la qualité du métal. L'étude de ce phénomène relève plutôt du laboratoire que de l'industrie.

Théoriquement la striction est la caractéristique de la plasticité, chaque particule du métal s'écoulant et s'allongeant jusqu'à ce que la force extérieure soit supérieure à celle de cohésion des molécules. Wöhler, qui a observé et étudié ce phénomène, recommande d'en tenir compte dans les essais de résistance.

Cela suppose un métal idéal qu'on ne peut rencontrer dans la pratique courante de l'industrie.

En se plaçant dans les meilleures conditions, il est impossible de prétendre qu'un lingot d'acier sera d'une homogénéité telle que tous ses éléments seront disposés d'une manière parfaitement uniforme. Il s'ensuit que ses molécules, sous l'influence de la charge, ne s'écouleront pas de la même manière et d'une façon continue, et la rupture a lieu non pas à cause de la valeur même de la masse du métal, mais bien au point où le manque d'homogénéité se fait le plus sentir. Étant donné que le phénomène de la striction se produit dans le voisinage de la rupture, et que la mesure du pourcentage en est très difficile sinon impossible, on peut dire que la considération de ce phénomène ne présente aucune importance pratique. La striction par ailleurs ne signifie rien au point de vue de la résistance, son effet n'est que local et non général ; elle n'aurait peut-être d'importance que dans le cas d'aciers spéciaux comme ceux servant à la fabrication des canons.

La chute du mouton a une valeur pratique de plus en plus appréciée par les ingénieurs. Le fer et l'acier se comportent en effet d'une façon toute différente quand ils sont soumis à des efforts dynamiques au lieu d'efforts statiques.

Pendant un essai de traction, les molécules ont tout le temps nécessaire pour se déplacer ; il n'en est plus de même sous l'influence d'un choc.

Si la cohésion des molécules entre elles est faible, elles se sépareront après quelques coups. Si la structure de la pièce n'est pas homogène, tous ses défauts, tels que veines, soufflures, tapures, etc., agiront comme des coins et la rupture aura lieu de l'intérieur vers l'extérieur.

Pour bien résister au choc, le métal doit pouvoir transmettre les vibrations de molécule en molécule le plus rapidement possible. Si la secousse n'est pas transmise et distribuée uniformément et vivement à travers toute la masse de métal, si elle est arrêtée par des veines, des soufflures ou autres défauts, alors le métal se séparera suivant les lignes de clivage et se brisera après quelques coups.

La chute du mouton est donc une méthode très pratique de mesure de la résistance au choc, pourvu toutefois que le mouton soit assez lourd. S'il n'en était pas ainsi, il se pourrait que le changement de structure résultant des coups réduisit à un minimum certains défauts du métal. L'épreuve en question a donc pour but : premièrement de révéler la présence de ces défauts, deuxièmement de montrer la capacité du métal à absorber les vibrations.

Comme auxiliaires de l'essai de traction, les essais de rupture après entaille faite à la pièce et les essais de pliage sont très utiles.

Faire une entaille à une pièce de fer ou d'acier et la briser rapidement montre différentes choses. Pour le fer, on verra si la cassure est brillante ou terne, s'il est grenu ou à nerfs, s'il est à gros cristaux, ou si la cassure a cette apparence fine et argentée caractéristique du fer brûlé. Pour l'acier, l'on verra le laminage et jusqu'à un certain point le manque d'uniformité de chauffage avant le passage au laminoir. L'essai de pliage est excellent comme indice de la ductibilité, principalement en ce qui concerne les aciers moyennement durs. L'acier est en général si malléable qu'il faut que la pièce soit bien mauvaise pour ne pas supporter le double essai de pliage.

Pour les aciers moyennement durs, le pliage soumet la force de cohésion des molécules à une épreuve concluante.

D'une manière générale, l'acier se compose de deux corps, dont l'un, dur, se trouve enfermé dans un autre qui est mou. Dans les aciers durs, c'est la partie dure qui prédomine ; c'est le contraire dans les aciers doux. La partie molle donne la ductilité.

L'union de ces deux parties doit être parfaite pour résister au grand effort qui se produit suivant la surface convexe d'une pièce pliée. Si cette surface a une apparence unie et ne dénote aucune fissure, l'on peut en conclure que le métal est de qualité excellente, pourvu toutefois que l'angle de pliage soit suffisamment grand. Le pliage de pièces carrées de section est plus sévère encore que celui de pièces rondes.

Dans certains cas les essais de pliage et de rupture après entaille ont plus de valeur qu'un essai de traction. L'allongement mesuré sur la surface convexe d'une pièce pliée a été trouvé souvent égal à celui d'une pièce soumise à un essai de traction. La combinaison des deux premiers essais permet en cas de succès de constater la valeur exceptionnelle du métal, surtout lorsqu'il s'agit de l'acier.

L'essai de trempe, en tant que critérium de la valeur du métal, est plutôt douteux ; tant d'éléments y entrent en jeu qu'il est fort difficile de se prononcer. Il faut en effet que la chaleur communiquée à la pièce ne vienne pas en modifier la composition chimique. Les travaux d'Osmond, Brinnel, Charpy, Arnold, Hadfied, Sauveur et Howe en font foi.

Dans le recuit ordinaire comme celui des outils, par exemple, nous sommes guidés par les couleurs des oxydes se formant à la surface de l'acier.

Dans les spécifications d'essais de trempe nous trouvons ces locutions empiriques : rouge cerise, rouge sang, etc. Ces mots s'appliquent à toutes les qualités d'acier, sans que nous connaissions les résultats produits par la chaleur sur ces différentes qualités. L'essai de trempe est

en somme sujet à de graves erreurs. Il faudrait pour qu'il eût une valeur quelconque spécifier la composition du métal, la température à partir de laquelle sa composition chimique change et la température du liquide.

Les essais de rupture transversale sont faits généralement sur la fonte. En raison de l'absence de fixation de l'éprouvette, ses extrémités restant libres, chaque molécule de métal a ses mouvements libres, et par suite un tel essai donne une idée exacte de la ductilité et de l'homogénéité.

Cet essai, en ce qui concerne la fonte, est préférable à un essai de traction. Dans ce dernier, en effet, il est presque impossible de noter le moindre allongement en raison de ce que les extrémités de l'éprouvette ne sont pas libres, et aussi à cause de l'excentricité de l'effort de traction dans la machine à essayer. Dans l'autre, au contraire, l'on a pu constater des allongements allant de 1,25 mm. à 6,25 mm. L'essai de traction n'a de valeur pour la fonte qu'autant qu'il porte sur un nombre assez considérable d'éprouvettes prises sur la même pièce. Nous laissons de côté les efforts intérieurs qui se produisent dans la fonte, et dont M. Outerbridge a fait une étude approfondie.

L'écrasement, le cisaillement, le poinçonnage et la torsion sont des essais spéciaux peu usités dans l'industrie.

L'essai au marteau est peu pratiqué quoiqu'ayant une certaine valeur.

Les essais de fatigue sont peu usités en raison du temps qu'ils exigent. Cependant ces essais sont quelquefois ordonnés en ce qui concerne les tirants de chaudière de locomotive. L'idée qui y préside est d'imiter le mouvement de va et vient des tirants du ciel de foyer par suite des dilatations et contractions successives. Il est douteux qu'ils aient une importance quelconque au point de vue industriel.

Quoique la méthode d'essai au microscope n'ait pas encore été employée d'une façon générale dans l'industrie, son usage dans les laboratoires chimiques permet d'espérer qu'avant peu cet instrument sera d'un usage courant, ainsi que l'ont fait prévoir ceux qui en ont toujours prôné l'usage, Sorby en Angleterre, Martens en Allemagne, Garisson et Roeper aux Etats-Unis.

L'étude micrographique de l'acier n'a pas encore ses lois permettant d'en juger la qualité à la simple inspection. Mais nous savons déjà que cette étude permet d'étudier l'action de la chaleur sur la constitution physique de ce métal. Néanmoins, je ne pense pas qu'il puisse jamais détrôner le laboratoire chimique.

En résumé, dans les méthodes d'essai actuelles, l'on constate que si, d'une part, l'on y suit les lois naturelles, d'autre part l'on s'enferme dans un cercle de conventions et de préjugés qui limitent forcément les investigations ultérieures. Quelles que soient nos connaissances au sujet de l'acier, il nous reste à en acquérir encore davantage.

Mais d'ores et déjà il existe un grand courant d'opinion tendant à l'uniformisation des méthodes d'essai pour lequel je souhaite vivement un prompt succès.

Sur les divers procédés applicables au traitement des galènes argentifères contenant du zinc.

Par **M. J. O. J. Steinhart.**

(*Industries and Iron*, 1898, n°s 1315-1318).

La question du traitement des minerais complexes renfermant à la fois du plomb, de l'argent et du zinc à l'état de sulfures, a pris depuis quelque temps une importance à peu près universelle. Aussi, voyons-nous apparaître chaque jour une méthode nouvelle, dûment brevetée, et généralement inapplicable en pratique. Au seul examen des spécifications formulées dans ces brevets, on constate que les inventeurs sont rarement en possession des données économiques qui pourraient les guider dans l'étude de ce problème à la fois si intéressant et si ardu. J'essayerai d'en indiquer les éléments essentiels et de décrire les méthodes qui me paraissent avoir quelque chance de succès. Peut-être les intéressés trouveront-ils dans ces notes quelques données utiles dont ils tireront profit pour leurs recherches personnelles.

Je ne traiterai pas ici le côté géologique et minéralogique de la question. Qu'il me suffise de rappeler que la classe de minerais qui nous intéresse et que l'on connaît sous le nom de minerais réfractaires de plomb, zinc et argent sulfurés, ou tout simplement de *minerais complexes*, est répandue sur toute la surface du globe. Les principaux gisements se trouvent en Australie, aux Etats-Unis, en Suède, en Espagne et dans le pays de Galles. Les mines les plus riches sont celles de Broken Hill (Australie), où l'on rencontre ce minerai sous forme d'un mélange intime de galène argentifère et de blende. L'intimité de ce mélange est telle, qu'il est impossible d'en observer les divers constituants sans l'aide d'un fort microscope. Parfois, mais rarement d'ailleurs, la blende se présente en grains cristallins assez volumineux ; on peut alors effectuer une séparation mécanique en se basant sur la différence des densités (7,5 pour la galène et 4 seulement pour la blende). Mais ce cas est malheureusement trop rare. Outre les constituants que je viens de citer, le minerai de Broken Hill contient encore des pyrites de cuivre, de fer et d'arsenic, de la rhodonite, de la fluorine et du feldspath.

Les minerais de Broken Hill se divisent en minerais oxydés ou carbonatés, que l'on trouve au-dessus de la surface des eaux, et en minerais sulfurés situés à la base des premiers. Ces derniers, dont la composition est assez variable, renferment en moyenne 15 à 30 % de zinc, 15 à 40 % de plomb et 6 à 35 onces d'argent à la tonne. Par exemple, le minerai extrait actuellement par *Sulphide Corporation* contient :

Plomb	17 %
Zinc	22 —
Argent	11,5 onces à la tonne

Jusqu'ici on s'est borné à l'exploitation presque exclusive des minerais oxydés. Mais ceux-ci deviennent rares, et il est temps de songer aux procédés métallurgiques dont on pourrait tirer parti pour le traitement des masses énormes de minerai sulfuré qu'il reste à extraire.

Aux Etats-Unis, la plupart des mines de plomb argentifère du district des Montagnes Rocheuses renferment des blendes et des pyrites de fer. A Leadville, qui est actuellement le principal centre d'exploitation, on traite des minerais dont la composition moyenne est la suivante :

Blende	28 %
Pyrite de fer	36 —
Galène	16 —
Gangue	20 —
Argent	12 onces à la tonne
Or	0,05 once à la tonne

Je vais passer en revue les différentes méthodes proposées pour le traitement de ces minerais complexes.

I. — Séparation du minerai par les procédés mécaniques

On a cherché naturellement à tourner la difficulté en séparant l'un de l'autre les deux constituants essentiels du minerai : galène et blende. En fait, et malgré la perfection des appareils mécaniques proposés dans ce but, les résultats ont été médiocres. Même dans les conditions les plus favorables, les tailings zincifères entraînent toujours une proportion notable d'argent et de plomb. Une bonne séparation exigerait que les constituants (ou tout au moins l'un d'eux) fussent en fragments ou en grains de grosseur appréciable, et malheureusement ce cas est extrêmement rare.

A Broken Hill, on cherche, dans la plupart des cas, à obtenir trois ou quatre produits distincts :

a) *Concentrates* de galène argentifère.

b) *Middlings* (produits moyens).

c) *Tailings* (queues).

d) Boues fines.

Je prendrai comme exemple le traitement pratiqué à la mine n° 14. Le produit tout-venant contient 18,25 % de plomb, 15,20 % de zinc et 10,16 onces d'argent à la tonne. Le minerai est broyé, passé au tamis de 2,5 cent., puis envoyé dans un laveur à secousses de Hancock. On obtient ainsi cinq produits présentant la composition moyenne suivante :

	Plomb (%)	Zinc (%)	Argent (onces par tonne)
Premiers concentrates	60 — 70	8 — 10	25 — 30
Seconds concentrates	45 — 55	15 — 20	20 — 25
Middlings	10 — 15	25 — 35	10 — 15
Tailings	6 — 10	10 — 20	5 — 10
Boues fines	30 — 35	18 — 25	20 — 25

Les premiers concentrates sont exportés et vendus à des fondeurs européens.

Les seconds concentrates et les boues fines sont envoyés à l'usine de la compagnie, où on les traite par grillage et réduction. On remarquera que ces produits sont très riches en zinc. Mais, grâce au mode spécial de fusion — qui consiste à obtenir une scorie très riche en oxyde de fer — le traitement ne présente pas de sérieuses difficultés. Je reviendrai d'ailleurs sur cette question.

Les middlings ont été mis jusqu'à présent en réserve pour un traitement ultérieur sur la nature duquel on n'est pas encore fixé. Le stock en est considérable, et il atteint plus de 100 000 tonnes pour une seule compagnie. En fait, c'est sur le traitement de ce genre de produit que se portent aujourd'hui toutes les recherches.

A Leadville, les résultats du traitement mécanique ont été sensiblement les mêmes. Les tailings contiennent 8 à 12 % de plomb, et l'on récupère 50 à 70 % de l'or et de l'argent contenus dans le minerai ; par contre, on perd 20 à 40 % du plomb.

D'après Gouyard [1], on peut séparer la majeure partie du plomb et du fer en soumettant le minerai grillé à l'action d'un aimant ; le zinc resterait alors dans la portion non magnétique. En pratique, les résultats ont été jusqu'ici assez médiocres.

(1) *Berg. und Hüttenm, Zeit.*, 1897, p. 135.

II. — Méthodes basées sur la fusion directe du minerai

L'idée qui se présente naturellement à l'esprit des métallurgistes serait de soumettre le minerai à un grillage préalable, puis à distiller le zinc à la manière ordinaire, de façon à obtenir un résidu de plomb argentifère. Malheureusement ce mode de traitement est absolument inapplicable pour plusieurs raisons dont la principale est celle-ci : A la température très élevée que nécessite la réduction du zinc, les cornues en terre réfractaire sont complètement détruites par le plomb métallique, même lorsque la charge ne contient qu'une très faible proportion de ce métal.

D'autre part, il est impossible de passer au cubilot une galène argentifère contenant plus de 10 à 12 % de zinc. Au-delà de cette teneur, il se produit des accrétions dans toute la charge, le métal se sépare difficilement de la scorie, et la marche du cubilot est toujours incertaine.

W. Iles (1), qui s'est beaucoup occupé de cette question, a pu constater que le zinc est bien la cause de la prise en masse dans les cubilots à plomb. Il a montré qu'on pouvait l'éviter en partie et assurer une marche régulière du cubilot en cherchant à réaliser une scorie extra-ferrugineuse et pauvre en chaux. D'après L. Klotz (2), on arriverait au même résultat par un soufflage plus énergique et en augmentant la hauteur du fourneau. Le même auteur recommande également de produire une scorie peu siliceuse et riche en fer. Faute d'observer ces conditions, il est difficile d'obtenir une séparation complète de la matte et de la scorie.

Au four à réverbère, par contre, on peut passer des mélanges beaucoup plus infusibles, renfermant jusqu'à 20 % de zinc. Ici, la charge se trouve maintenue en fusion pendant une durée beaucoup plus longue ; la séparation est donc plus complète. Il est d'ailleurs évident que, pour le traitement des charges très riches en zinc, les meilleures conditions se trouveraient réalisées par l'emploi combiné du cubilot et du réverbère. Ce dernier, toutefois, devrait être de grandes dimensions, et contenir environ 100 tonnes (?) de matte et de scorie à l'état fondu. Ce système a été appliqué pour la première fois par Robert de Rhodes à la fonderie d'ArkansasValley. Le mélange de matte et de scorie s'écoule directement du cubilot dans le réverbère où il est maintenu en fusion jusqu'à séparation parfaite. Dans ces conditions, une scorie de cubilot contenant 6 % de plomb et 10 onces d'argent à la tonne peut être facilement transformée, par passage au réverbère, en une autre scorie titrant 1 % de plomb et 0,5 once d'argent à la tonne.

Il va de soi qu'en adoptant ce système ou tout autre analogue, on consent à perdre la totalité du zinc dans la scorie. C'est généralement une condition que l'on accepte dans les mines américaines.

MM. David et Le Doux ont pris aux Etats-Unis un brevet (n° 559935 de 1896) pour la fusion des minerais réfractaires de plomb-zinc en présence de sulfate de soude et de résidus de grillage de pyrites (oxyde de fer). A la suite d'un accord survenu avec MM. Fry et Everitt, concessionnaires du même brevet en Angleterre, ce procédé est devenu la propriété du syndicat Burnham, et fonctionne actuellement à Swansea sur une très vaste échelle. D'après les dernières informations recueillies (décembre 1897), les résultats seraient très satisfaisants. Le minerai est broyé et grillé à la manière ordinaire. On lui mélange alors 25 % de son poids de sulfate de soude et l'on moule le tout en briquettes que l'on passe au cubilot avec 125 kilogrammes d'oxyde de fer par tonne de minerai. On retire ainsi 90 % du plomb contenu dans le minerai ainsi que la totalité de l'or et de l'argent. Quant au zinc, il en passe 90 % dans la scorie. Celle-ci est envoyée dans un four à gaz de Siemens, où on la mélange avec une petite quantité de poussier de charbon. On recueille le zinc qui s'échappe à l'état d'oxyde riche, contenant environ 64 % de zinc métallique. On récupère ainsi, sans frais considérables, 80 % du zinc contenu dans le minerai primitif.

On a fondu jusqu'ici 1 600 tonnes de minerai de Broken Hill à l'usine de Swansea, et, depuis que la marche normale est établie, on fond régulièrement 400 tonnes par semaine. Ce minerai contient 20 à 30 % de zinc et 30 onces d'argent à la tonne.

En ce qui concerne le traitement des minerais riches, le procédé de David et Le Doux que je viens de décrire semble donc avoir résolu la question.

Il est intéressant de noter que les *seconds concentrates* de Broken Hill, dont j'ai parlé plus haut, et qui renferment 20 % de zinc, sont également traités d'une manière satisfaisante sur le lieu même d'extraction. Le mode de traitement est très analogue à la fusion dite « pyrétique ». En même temps que le minerai grillé, l'oxyde de fer et le calcaire, on charge au cubilot une proportion variable de minerai siliceux carbonaté. Quant au calcaire, il sert uniquement à assurer la fusibilité de la scorie. Les fourneaux employés sont de grande dimension et soufflés au vent froid. La scorie est fluide, coule bien, même lorsqu'elle renferme 20 % de zinc. Par contre, il se produit d'abondantes fumées qu'on est obligé de condenser dans des chambres spéciales en communication avec le gueulard.

La facilité avec laquelle le zinc peut être volatilisé a naturellement suggéré l'idée de fondre le minerai au haut-fourneau et de condenser les vapeurs de zinc dans des conduites ou des chambres de dépôt. En fait, une méthode de ce genre a été appliquée dans le Harz jusqu'en 1880, mais elle a été abandonnée comme trop coûteuse. En raison de la haute température nécessitée par cette opération, les vapeurs de zinc entraînent, en effet, une forte proportion de plomb et d'argent. Les fumées condensées sont principalement formées d'oxydes et de sulfates de zinc et de plomb renfermant une petite quantité d'argent. En lessivant le produit, on arrive bien à séparer le plomb ; mais le sulfate de zinc ainsi obtenu est d'un écoulement difficile.

Un procédé très analogue à celui que je viens de décrire est celui de F. L. Bartlett qui prétend avoir résolu le problème de la volatilisation du zinc et du plomb à l'état d'oxydes et de sulfates utilisables comme pigments. Il est difficile de savoir si cette méthode a fourni des résultats industriels satisfaisants, bien qu'on en mentionne l'adoption dans plusieurs usines des Etats-Unis. D'après les brevets

---

(1) *School of Mines Quarterly*, novembre 1896, p. 13.— (2) *Engineering and Mining Journal*, 1897, p. 358.

Bartlett, qui sont devenus la propriété de la *American Zinc Lead Company*, à Canon City (Colorado), on fond le minerai dans un four de construction spéciale en vue de volatiliser à la fois le plomb et le zinc. Après refroidissement, les poussières sont recueillies dans de vastes sacs en toile, puis soumises à une seconde volatilisation dans le but d'obtenir un pigment de qualité supérieure. Le résidu de cette seconde volatilisation est refondu avec la scorie de première fusion. D'après les renseignements fournis par la Compagnie de Canon City, on ne perd que 1 à 2 onces d'argent sur les 21 onces que contient le minerai ; enfin, on récupère 90 % du zinc et la totalité du plomb, soit sous forme de pigments, soit sous forme de métaux.

A mon avis, ce procédé doit être assez dispendieux, car il nécessite trois opérations distinctes : deux fusions et une calcination. De plus, il est peu probable que l'on trouve à écouler d'aussi grandes quantités de pigments.

Parmi les brevets les plus récents, relatifs à la fusion directe des minerais complexes, nous citerons celui de J. Castell Evans et J. S. Wallace (brevet anglais 2931, 1896), qui a pour but d'extraire le zinc de la blende par l'action directe du carbone, avec formation concomitante de sulfure de carbone.

J. Armstrong (brevet anglais 22361, 1896), chauffe le minerai avec des carbonates ou nitrates alcalins ou alcalino-terreux dans un four à sole inclinée chauffé par une flamme réductrice. La masse fondue se sépare en trois couches, la couche inférieure étant formée d'un culot métallique.

Le procédé de P. Ellershausen (brevet anglais 16808, 1897), est analogue à celui de Bartlett. L'auteur recommande l'emploi de fer ou de manganèse comme fondant.

H. R. Angel (brevet anglais, 1034, 1897), ajoute au minerai une certaine proportion de sulfate de soude et de poussier de charbon, et calcine le mélange dans un réverbère à flamme directe. Je crois savoir que ce brevet, ainsi que plusieurs autres du même genre, ont été récemment achetés par le syndicat Burnham.

La fusion électrique, c'est-à-dire la décomposition des sulfures fondus (avec ou sans addition de charbon) par le courant électrique, a été également proposée depuis quelque temps. Quoiqu'il en soit, cette méthode n'a encore fourni aucun résultat pratique. Les recherches de Mourle [1] relatives à la décomposition des sulfures fondus par électrolyse, présentent quelque intérêt. L'auteur a constaté que le sulfure de plomb pouvait être complètement débarrassé de soufre en employant un courant de 300 ampères et 60 volts. Le sulfure de zinc ne serait pas modifié par ce traitement.

III. — Méthodes basées sur l'extraction électrolytique du zinc, en employant le minerai comme anode

Tous les procédés basés sur ce principe n'ont donné que des résultats négatifs. Il suffit de rappeler la méthode de Luckow (brevet allemand, 14256) qui, bien que contenant les germes d'idées fort ingénieuses, n'a donné en pratique que des mécomptes.

Blas et Miest proposent d'agglomérer le minerai broyé et chaud en le soumettant à une pression de 100 atmosphères. On forme ainsi des plaques que l'on emploie comme anodes dans un électrolyte de composition convenable. Marchese (brevet allemand, 22429, 1882), et Thiolier (brevet américain, 272391, 1882), ont proposé des méthodes analogues.

La mauvaise conductibilité des plaques de minerai aggloméré, l'impossibilité d'obtenir une solution constamment exempte d'impuretés, enfin la difficulté que l'on éprouve à éviter la formation de zinc spongieux suffisent à rendre impossible l'adoption de ces méthodes.

IV. — Méthodes basées sur la séparation préalable du zinc par des procédés chimiques (avec ou sans récupération de ce métal) et sur la production d'un résidu de plomb argentifère

Le grillage dit « sulfatant » est une opération qui a été pratiquée avec plus ou moins de succès depuis son introduction par Grimm, en 1846. La transformation, par grillage, de la blende du minerai en oxyde et sulfate de zinc, avec lessivage ultérieur par l'acide sulfurique dilué, fournit une solution impure de sulfate de zinc et un résidu plombifère. Ce procédé est susceptible d'application dans le cas de presque tous les minerais mixtes de zinc et de plomb. Le grillage, qui doit être commencé à basse température, puis poussé graduellement, n'est pas une opération aussi simple qu'on veut bien le dire généralement, et son succès dépend en grande partie de la nature même du minerai et des soins que l'on apporte à son traitement. Si, par exemple, le minerai a été chauffé trop fortement, il se forme beaucoup de sulfate basique de zinc, dont la dissolution est difficile. Un autre facteur important est la volatilisation de l'argent qui peut atteindre parfois 25 %. Toutefois, ce métal peut être assez facilement récupéré en disposant à la suite du four des appareils de condensation convenables. Dans les essais entrepris à Broken Hill, Schnabel a réussi, par ce procédé, à transformer en sulfate 40 % du zinc contenu dans le minerai.

La forme du four de grillage dépend de la nature du minerai que l'on traite. Elle varie également suivant que l'on perd l'acide sulfureux dégagé ou qu'on l'emploie à la production d'acide sulfurique. G. Lunge [2] a décrit divers types de fours, tels que ceux de Hasenclever et Gerstenhofer ; le principe du premier avait été indiqué par Liebig. Aux Etats-Unis, on fait usage des fours Brown, O'Hara, Pearce, Rope, etc., qui sont tous munis de dispositifs mécaniques permettant de rabler la charge pendant la calcination. On peut également employer les fours tournants du type Oxland.

Nous devons à Bruno Kerl quelques informations sur la production du vitriol blanc (sulfate de zinc) dans le Harz. Le minerai est classé en fragments de différentes grosseurs, puis grillé et lessivé ensuite au moyen d'acide sulfurique dilué dans des tambours rotatifs doublés en plomb. Cette méthode, qui

---

(1) *Comptes rendus*, 1896, LIV. — (2) *Sodaindustrie*, I, 1893.

donne de bons résultats avec les minerais en gros morceaux, serait inapplicable dans le cas des minerais fins.

Les procédés qui permettent de récupérer le zinc des solutions ainsi obtenues ont fait l'objet d'un nombre incalculable de brevets ; mais il en est bien peu qui présentent le caractère d'une invention originale. L'un des premiers procédés de cette catégorie est celui de Parnell (Swansea, brevet anglais 820, 1877). Il consiste à traiter le minerai grillé par l'acide sulfurique, à dessécher le sulfate de zinc obtenu et à le décomposer par la blende ou le charbon. Chauffé seul, le sulfate de zinc ne perdrait qu'une partie de son acide sulfurique à très haute température. Le procédé de Parnell fournit un oxyde de zinc que l'on réduit par les procédés ordinaires. Quant au résidu de l'extraction à l'acide sulfurique, il renferme tout le plomb et l'argent. On l'agglomère dans un four à réverbère et on le fond au cubilot.

J. W. Chenhall [1] a donné une description complète de ce procédé qui a été appliqué avec succès de 1879 à 1883. Je renvoie à son mémoire original les lecteurs que cette question pourrait intéresser plus particulièrement.

Parmi les procédés plus récents ayant pour but de décomposer le sulfate de zinc en vue d'obtenir de l'oxyde, je citerai ceux de Hampe, Schnabel et Ashcroft qui ne présentent aucun caractère de nouveauté, mais se rapprochent beaucoup du procédé de Parnell.

La précipitation du zinc à l'état d'oxyde serait une autre solution du problème. Dans ce but, Marsh et Storer (brevet anglais de 1891) recommandent l'emploi de magnésie ; mais c'est là une substance coûteuse. Une autre méthode, qui fut en usage pendant quelque temps à Thomasville (États-Unis), consistait à préparer du sulfite de zinc par simple passage des gaz du four de grillage sur le minerai calciné et humide. Le sulfite était transformé en sulfate par insufflation d'air, et la solution était précipitée par l'ammoniaque. Celle-ci était régénérée de la solution de sulfate d'ammoniaque au moyen de la chaux. Ce procédé a été complètement abandonné en raison de la complication et du nombre des appareils qu'il exige ainsi que de la durée trop longue des diverses phases de l'opération.

En 1878, Maxwell Lyte faisait usage d'acide chlorhydrique dont le prix était insignifiant avant le développement de l'industrie de la soude à l'ammoniaque. Le minerai grillé était traité par cet acide et fournissait ainsi une solution que l'on précipitait par la chaux. Le résidu de l'attaque était formé d'oxyde, de sulfate et de chlorure de plomb.

Peter Spence a essayé un procédé basé sur ce fait que la galène est attaquée plus facilement que la blende par l'acide chlorhydrique chaud. Ce procédé est inutilisable.

D'autres auteurs ont essayé de dissoudre le zinc en traitant le minerai grillé par des alcalis ou des terres alcalines et de récupérer les alcalis par l'acide carbonique. Mais l'action des alcalis sur la portion plombifère du minerai constitue une difficulté sérieuse, sans parler du prix élevé des réactifs mis en œuvre.

La chloruration ou le grillage chlorurant n'est pas d'un prix élevé, mais il conduit à des pertes notables en argent, en même temps qu'il transforme une forte proportion du plomb en chlorure mélangé de sulfate.

Le procédé de Saint-Gaubain (brevet anglais 26046, 1897) est basé sur ce fait que la galène, introduite dans un bain de chlorure de zinc fondu, donne du sulfure de zinc et du chlorure de plomb et que ce dernier entraîne la totalité de l'argent. Si l'on introduit alors dans le produit fondu du zinc métallique, on obtient du plomb métallique argentifère et l'on régénère une quantité correspondante de chlorure de zinc.

V. — Méthodes basées sur la dissolution du zinc et sa récupération par électrolyse

a) *Précipitation électrolytique des dissolutions de zinc.*

Comme nous l'avons vu dans le précédent paragraphe, il existe un grand nombre de méthodes permettant de rendre soluble la portion zincifère du minerai. Il s'agit donc de traiter ensuite les solutions ainsi obtenues en vue d'en récupérer le zinc sous une forme marchande. Le problème présente d'assez grosses difficultés et n'a pas encore été résolu d'une façon satisfaisante [2]. Je résumerai les principaux points relatifs à cette question.

D'après Kiliani, on ne peut obtenir un dépôt bien cohérent de zinc qu'en soumettant à l'électrolyse des solutions très concentrées de sulfate de zinc (densité 1,38) avec des densités de courant élevées (environ 0,2 ampère par décimètre carré).

D'après Mylius et Froom [3], la formation des dépôts de zinc spongieux n'a pas encore été déterminée d'une façon certaine ; mais elle réside probablement dans l'oxydation du métal. Nahnssen admet également que le zinc spongieux est dû à la formation d'oxyde résultant de la décomposition de l'eau. Siemens et Halske, au contraire, admettent la formation d'un hydrure de zinc ZnH^2 qui modifierait la structure moléculaire du zinc déposé à la cathode.

Parmi les innombrables méthodes proposées pour l'électrolyse des solutions de zinc, je me bornerai à mentionner les plus importantes, laissant de côté toutes celles qui ne présentent aucune valeur pratique.

Il faut citer tout d'abord le procédé Létrange (brevet anglais 3211, 1881), qui fut essayé industriellement à Saint-Denis, mais ne donna que des déboires. La blende était transformée en sulfate de zinc par grillage ; la masse grillée était lessivée et la solution électrolysée. Un système de circulation assez compliqué avait pour but de faire passer les liqueurs appauvries en zinc, et par conséquent

(1) *Proc. Inst. C. E.*, LXXIV, p. 220.
(2) Voir à ce sujet : *Moniteur Scientifique*, juin 1898, p. 418.
(3) *Berichte*, XXVII, p. 630.

acides, sur des charges fraiches de minerai afin de les enrichir en zinc. Le plomb et l'argent restaient dans le résidu à l'état insoluble. D'après les données thermochimiques, 2,6 chevaux-heure devraient suffire à précipiter 1 kilogramme de zinc à l'état métallique. Or, dans les conditions les plus favorables, le procédé Létrange exigeait 5 chevaux-heure, en sorte que l'effet utile du courant n'était que de 52 %.

Le procédé Lambotte-Doucet, qui fut appliqué pendant deux ans à Bleyberg, consistait à épuiser le minerai par l'acide chlorhydrique, à purifier la solution de chlorure de zinc, puis à l'électrolyser entre des anodes de graphite et des cathodes de zinc. Ce procédé n'a pas donné les résultats qu'on en attendait, par suite de la polarisation rapide des électrodes.

G. Cassel et F. A. Kyelin (brevet allemand 67303, 1892) ont proposé comme dépolarisant le sulfate ferrique dans un électrolyte composé de sulfate de zinc.

Siemens et Halske ont proposé de lessiver le minerai grillé avec une solution de sulfate ferrique, de manière à obtenir une solution mixte de sulfate ferreux et de sulfate de zinc (comme dans le lessivage des minerais de cuivre), et d'électrolyser cette solution. Mais on a reconnu que la présence de sels de fer était très préjudiciable à l'électrolyse du zinc.

Dans un autre brevet (brevet anglais 12731, 1872) les mêmes inventeurs proposent d'ajouter à l'électrolyte un hypochlorite ou un hypobromite pour éviter la formation de l'hydrure de zinc dont j'ai parlé plus haut. Dans leur brevet anglais (13434, 1895), ils recommandent d'agiter l'électrolyte par injection d'air, et ils indiquent une densité de courant de 50 ampères par mètre carré comme fournissant les meilleurs résultats. Le même brevet mentionne également la circulation de l'électrolyte sur des charges fraiches de minerai grillé et la purification du liquide ainsi obtenu. D'après un brevet plus récent encore (brevet anglais 1575, 1896), l'oxyde de zinc est dissous dans une solution neutre de sulfate d'alumine, et le liquide ainsi obtenu est électrolysé entre des anodes de charbon et des cathodes de zinc. Avec une force électromotrice de 3 volts, le zinc se dépose à la cathode et l'oxygène se dégage à l'anode. Le sulfate basique d'alumine est retransformé en sulfate neutre.

Les frais de traitement par le procédé Siemens et Halske de 1895 étaient évalués à 90 francs par tonne de zinc produite. Ce procédé devait être mis en exploitation à l'usine de la *Smelting Company of Australia*, à Lake Hawarra (Nouvelle Galles du Sud). Il est douteux que les résultats en aient été satisfaisants.

Dans un autre brevet allemand (92023, 1896), Siemens et Halske proposent de traiter le minerai finement divisé par le chlore gazeux à la température ordinaire. On sépare les chlorures métalliques par lixiviation, et l'on électrolyse la solution ainsi obtenue.

Le chlore récupéré à l'anode est utilisé au traitement d'une nouvelle charge de minerai.

Sinding-Larsen a fait breveter un cycle d'opérations à peu près identique.

Cowper-Coles (brevet anglais 21760, 1893, brevets anglais 7415 et 19797, 1894) recommande d'augmenter et de réduire alternativement la densité de courant. Le même auteur mentionne l'addition de poudre de zinc à l'électrolyte ; mais ce procédé était déjà connu.

L'addition de sulfates alcalins à l'électrolyte forme la base du procédé Herrmann (brevet allemand 56700) ; mais cette addition est plus nuisible qu'avantageuse (1).

R. Mohr prépare des solutions analogues à celles de Herrmann en fondant ou en faisant bouillir le minerai calciné avec du bisulfate de soude ou de potasse, et il régénère la solution de sulfate alcalin après électrolyse. On peut appliquer à ce procédé la même remarque que j'ai faite à propos du précédent.

Nahnssen, qui semble avoir étudié la question beaucoup plus complètement qu'aucun de ses prédécesseurs, a mis en lumière quelques faits intéressants, notamment en ce qui concerne la température, la concentration de l'électrolyte et la densité de courant. Son procédé (brevets allemands 70394, 71155, 77127 et brevet anglais 2913 de 1892) a été exploité par la *Schlesische Actiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb*. Avec des machines de type moderne perfectionné, on a consommé 3 à 3,5 tonnes de charbon par tonne de zinc produite. Le zinc obtenu par Nahnssen était extrêmement pur ; il titrait 99,98 % de zinc métallique et ne contenait que 0,01 à 0,03 % de plomb. Malheureusement les frais de ce procédé sont énormes, et la fabrication a dû cesser au bout de peu de temps.

Lindeman (brevet allemand 81646, 1894) emploie des solutions purifiées de sulfate de zinc contenant environ 50 % de sel cristallisé. Dans ces solutions il met en suspension le sulfure de zinc précipité. Les électrodes sont en plomb, et la densité de courant est de 103 ampères par mètre carré. Le sulfure de zinc agit à la fois comme désoxydant et comme neutralisant ; on obtient ainsi à la cathode une couche bien uniforme de zinc métallique. Ce procédé ne semble avoir aucune importance pratique.

C. Höpfner a fait breveter un nombre considérable de méthodes pour l'extraction et l'électrolyse des sels de zinc. Je me bornerai à mentionner l'une des plus récentes (brevets anglais 13336, 1894). Alors que ses précédents brevets mentionnaient l'emploi de solutions alcalines de zinc, le dernier indique surtout comme utilisables les solutions de chlorure de zinc que l'on peut obtenir par diverses méthodes. La plus intéressante de ces méthodes est basée sur l'emploi des solutions résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Traité par ces solutions, le sulfate de zinc se transforme en chlorure que l'on électrolyse en employant comme cathodes des disques tournants dont une partie seulement plonge dans l'électrolyte. Ce procédé, qui a été adopté par MM. Brunner, Mond et Cie, présente l'avantage de fournir, à l'électrolyse, du chlore gazeux que l'on utilise à la production de chlorure de chaux. Il reste à savoir si les cathodes rotatives permettent réellement d'éviter la formation de zinc spongieux.

Les cathodes rotatives ont été également brevetées par Bridgeman (brevet américain 526482, 1894) et par Hurter pour le compte de la *United Alkali Company Limited* (brevet anglais 28764, 1896) qui partage verticalement la cuve au moyen d'un diaphragme convenable. Les cathodes sont constituées par

(1) *Zeitschr. für angew. Chem.*, 1893, p. 700.

des cylindres verticaux rotatifs, de préférence en fer. Les anodes sont en charbon. Le zinc est séparé de la cathode en plongeant celle-ci dans un bain de zinc fondu.

H. Brewer (brevet anglais 17839, 1896) soumet le minerai à un grillage chlorurant (sel marin), lessive la masse et traite la liqueur claire par le chlorure de calcium. Le sulfate de soude se sépare par refroidissement, et la solution de chlorure de zinc est électrolysée après purification. Cette prétendue invention n'offre aucune particularité originale.

S. H. Emmens (brevet anglais 4432, 1896) a simplement réédité le système de lessivage et de circulation proposé par Létrange.

J. R. Wilde, J. W. Kynaston et J. Brook (brevet anglais 10494, 1896) proposent de purifier les solutions de zinc par la craie et l'hydrogène sulfuré. J. Parker et J. Pullman (brevet anglais 23543, 1895) semblent avoir copié les méthodes de Spence et de Maxwell Lyte. La seule modification est l'emploi de l'électrolyse qui remplace la précipitation chimique du zinc.

On a également proposé l'emploi de solutions alcalines (Burghardt), l'addition de sels organiques tels que les acétates (Watt) et l'emploi de crésol (Borchers) comme agents de décomposition dans l'électrolyse des sels de zinc.

Le procédé le mieux connu et dont on a parlé le plus en ces derniers temps est celui d'Ashcroft. Les brevets de E. A. Ashcroft ont été achetés par la *Sulphide Corporation* qui possède l'une des mines les plus importantes de Broken Hill (Central Mine) et qui a sacrifié des capitaux considérables pour l'érection d'une usine énorme à Cockle Creek. Un essai préliminaire du procédé Ashcroft, tenté à Grays (Essex) avait donné des résultats tellement remarquables, que les experts n'hésitèrent pas à se prononcer en faveur de son exécution en grand. Malheureusement les résultats obtenus jusqu'ici à l'usine de Cockle Creek ont été si désastreux que l'on a dû abandonner toute la partie électrolytique du système; on se borne à fondre et à concentrer le minerai de Broken Hill.

Les diverses phases du procédé Ashcroft peuvent être résumées de la façon suivante :

1. Grillage oxydant, en vue de la formation de sulfate basique et d'oxyde de zinc.
2. Lessivage du minerai grillé au moyen d'une solution de chlorure ferrique, d'après l'équation :

$$3ZnO + Fe^2Cl^6 + 3H^2O = 3ZnCl^2 + Fe^2(OH)^6$$

3. Electrolyse de la solution de chlorure de zinc. Cette opération comprend deux phases :

a) La première phase s'accomplit dans des cuves garnies d'anodes solubles (en fer) qui donnent du chlorure ferreux. (Plus tard, on a remplacé le fer par de la matte de cuivre et des produits analogues). La réaction est la suivante :

$$2ZnCl^2 + 2Fe = 2FeCl^2 + 2Zn.$$

b) Dans la seconde phase, la solution traverse des cuves garnies d'anodes en charbon.

$$ZnCl^2 + 2FeCl^2 = Fe^2Cl^6 + Zn.$$

L'insuccès de ce procédé — théoriquement parfait — est mal déterminé. Il semble toutefois qu'une des principales difficultés consiste à maintenir la solution suffisamment pure. En particulier, la présence du manganèse, que l'on ne peut éliminer complètement, présente de sérieux inconvénients.

Contrairement aux autres inventeurs, Ashcroft considère comme essentiel de maintenir la solution constamment basique par la présence d'oxysels de zinc. J. Swinburne a fourni, sur ce procédé, d'intéressants renseignements (1).

Avant de quitter cette question de la récupération du zinc par électrolyse, je tiens à signaler un procédé qui est encore tenu secret. Il s'agit du procédé Dieffenbach, adopté par les Elektrolytische Zinkwerke de Duisbourg. Le minerai qu'on y traite n'est pas en réalité le « minerai complexe » dont j'ai parlé jusqu'ici, mais bien le produit de grillage de certaines pyrites zincifères. En 1896, la production mensuelle de l'usine de Duisbourg s'élevait à 30 tonnes, et il semble que les bons résultats fournis par le procédé Dieffenbach aient justifié l'agrandissement de l'usine.

Un autre procédé, également destiné au traitement des pyrites zincifères, fonctionne avec succès à Furhrfurt-sur-la-Lahn.

b) *Procédés basés sur l'électrolyse des sels de zinc à l'état fondu.*

L'électrolyse des sels de zinc à l'état fondu présente, dans certains cas, des avantages suffisants pour expliquer les efforts tentés en vue d'améliorer les méthodes basées sur ce principe.

Le seul sel de zinc qui présente, à ce point de vue, une importance pratique est le chlorure, dont le point de fusion est voisin de 250° C. Les principaux avantages de cette méthode sont : 1° la possibilité d'employer sans inconvénient des densités de courant considérables ; 2° la continuité de l'opération ; 3° l'obtention d'un métal qui n'a pas besoin d'être refondu ; 4° enfin et surtout la conductibilité élevée des sels de zinc fondus, qui permet de réaliser des économies considérables sur l'énergie électrique.

En regard de ces avantages, il faut signaler les inconvénients suivants : 1° évaporation coûteuse des solutions de zinc ; 2° difficulté que l'on éprouve à déshydrater le sel solide ; 3° usure rapide des cellules électrolytiques et des anodes en contact avec le sel fondu.

J'ai conduit moi-même un grand nombre d'essais relatifs à ce procédé, et je puis assurer que les difficultés signalées plus haut peuvent être aisément vaincues.

Lorentz (2) a étudié l'électrolyse des chlorures métalliques fondus en vue de leur séparation fractionnée. D'après cet auteur, la force électromotrice minimum nécessaire à la dissociation du chlorure de zinc est de 1,5 volt. J'ajouterai d'ailleurs que son procédé (brevet anglais 25074, 1894) me semble difficilement réalisable au point de vue industriel.

---

(1) *Journ. Soc. of Arts*, XLIV, 1896, p. 820. — (2) *Zeits. angew. Chem.*, X, p. 78.

Borchers [1] ne paraît pas avoir mieux réussi dans ses tentatives.

E. F. Turner (brevet anglais 17834, 1897) s'est borné à des considérations théoriques, sans s'inquiéter de la réalisation pratique du procédé électrolytique.

Maxvell Lyte (brevets anglais 15813, 1895 et 11190, 1897), emploie une cathode de zinc en fusion et cherche à rendre l'opération continue. Son second brevet est relatif à la déshydratation du chlorure de zinc, nécessaire avant sa fusion. De même que Höpfner, Lyte propose d'utiliser le chlore dégagé à l'anode pour la production du chlorure de chaux.

Dans tout ce qui précède, j'ai essayé de résumer les tentatives les plus intéressantes faites en vue du traitement économique des minerais complexes renfermant à la fois de l'argent, du zinc et du plomb à l'état de sulfures. Comme nous l'avons vu, la plupart des méthodes proposées sont restées sans succès, et il est à craindre qu'il en soit ainsi longtemps encore. Il m'a été impossible de citer tous les brevets relatifs à cette question ; ils sont innombrables, et j'ai dû me borner à citer les plus sérieux.

Il me reste à indiquer quelles sont, à mon sens, les véritables données de ce problème resté jusqu'ici insoluble.

La pratique actuelle consiste, comme nous l'avons vu, à enrichir le minerai, ou du moins à le classer. Cette pratique conduit nécessairement à l'accumulation de quantités énormes de tailings. Il va de soi qu'un procédé permettant de traiter directement le minerai tel qu'il sort de la mine résoudrait le plus pratiquement la question. Quant aux conditions de l'exploitation, elles sont si nombreuses et si variées qu'on ne saurait dire s'il y aura avantage à travailler sur la mine même, ou à transporter le minerai sur un point où les conditions générales de travail sont plus favorables.

Progrès de l'électro-métallurgie en 1897.

Par **M. Andreoli.**

(*The Engineering and Mining Journal*, 1898, p. 732).

Les difficultés que présente l'électro-métallurgie du plomb sont tellement considérables qu'elles ont annihilé tous les efforts tentés pour les vaincre. Il est peu probable qu'on trouve jamais une méthode mieux étudiée que celle du Dr Tommasi, au point de vue scientifique comme au point de vue industriel. Le procédé imaginé par cet auteur pour le traitement des plombs argentifères consiste à précipiter le plomb sur des disques rotatifs, en employant comme électrolyte une solution d'acétate. Dans ces conditions, il ne se forme pas de peroxyde de plomb à l'anode. Le plomb métallique se dépose à la cathode, et l'argent tombe dans un récipient au fond de la cuve. On ne constate aucune polarisation, et la résistance intérieure de l'électrolyte est très faible. Seul le plomb est dissous, puis reprécipité, tandis que l'argent reste intact [2].

Les essais industriels ont montré qu'avec un courant de 1800 ampères et 375 volts, on peut déposer en vingt-quatre heures 84,24 kil. de plomb, et que les frais de traitement n'excèdent pas 10 francs par tonne. La caractéristique de ce procédé est qu'il est applicable au traitement des minerais de plomb pauvres.

Le même auteur a imaginé un procédé de fabrication électrolytique de l'oxyde et du carbonate de plomb, qui fonctionne actuellement à Paris.

Dans son discours inaugural prononcé à l'*Institution of Electrical Engineers*, M. J. W. Swan a longuement parlé du raffinage électrolytique du cuivre ; mais il s'est borné à mentionner la production des mines d'Anaconda, sans rien dire de l'immense développement qu'a pris cette industrie dans d'autres centres des Etats-Unis. M. Swan, dans cette occasion, n'a pas manqué de décrire tout au long son propre procédé d'affinage, basé à la fois sur l'emploi d'un courant de très grande densité (1000 ampères par pied carré), l'emploi de solutions très concentrées et la circulation rapide des liquides. En réalité, M. Swan n'a été ni le premier ni le seul à faire usage des fortes densités de courant pour l'électrolyse du cuivre.

M. Swan a également parlé des tentatives faites en vue d'utiliser comme anode la matte de cuivre coulée en plaques ou en cylindres. Il aurait fallu ajouter qu'en général ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès. Nous signalerons cependant une exception intéressante dans le cas des mattes mixtes de cuivre et nickel que la *Canadian Copper Company* emploie comme anodes. Ces mattes contiennent environ 40 % de cuivre, 40 % de nickel, 14 % de soufre ainsi que de petites quantités d'argent, d'or et de platine. L'énergie électrique nécessaire pour la production d'une livre (453 grammes) de nickel est d'environ 1 cheval-heure électrique [3].

Nous ne ferons que mentionner les expériences du Prof. Fœrster, qui électrolyse à chaud les solutions concentrées de chlorure ou de sulfate de nickel avec une densité de courant de 8 ampères par pied carré, en employant le charbon comme anode. En solution de chlorure ou de sulfate, le charbon ne constitue jamais une bonne anode. Les essais du Prof. Fœrster ne constituent donc, à aucun point de vue, un progrès dans l'électro-métallurgie du nickel.

Nous n'avons que peu de chose à dire de la fabrication électrolytique du chlore et de la soude. La Compagnie Castner-Kellner semble avoir activé la construction de ses usines aux Etats-Unis et en Angleterre. La *Patent Electrolytic Company*, propriétaire des nouveaux brevets Hargreaves, a vendu la licence française de son procédé à la Compagnie de Saint-Gobain, en même temps qu'elle procédait à la construction d'une importante usine dans le Lancashire, pour la production électrolytique du chlorure de chaux et des chlorates.

---

(1) Borchers.— *Fusion et affinage électrique*, p. 313.— (2) *Moniteur Scientifique*, 1896, septembre, p. 641.
(3) *Moniteur Scientifique*, février 1898, p. 123.

On a beaucoup parlé d'un nouveau procédé imaginé par Rhodin et dont la *Commercial Developpement Company* s'est rendue propriétaire. Néanmoins, ce procédé n'a été l'objet d'aucune étude sérieuse dans la presse scientifique. On ne saurait donc se prononcer sur sa valeur avant qu'il ait fonctionné industriellement.

Dans le procédé Rhodin, on conduit l'électrolyse à la température de 100°C. en faisant usage d'une cathode de mercure.

Il y a trois ou quatre ans, on prédisait un brillant avenir à l'industrie du chlore et de la soude basée sur l'électrolyse des chlorures alcalins en fusion. Le succès de quelques expériences entreprises sur une assez grande échelle avait même poussé certains électriciens à proclamer que le problème de la fabrication du chlore était résolu. Toutefois, M. Vautin n'a pas persévéré dans ses recherches, et il a complètement abandonné le procédé dans lequel il faisait usage d'une cathode de plomb fondu (1).

Léon Hulin, qui avait employé également le plomb fondu depuis 1891, lui a substitué le chlorure de plomb. Le procédé Hulin est bien connu, et nous croyons inutile d'en donner une nouvelle description (2). Il a été acquis par la *Société des Soudières Electrolytiques* qui semble l'exploiter avec succès à Clavaux, près de Grenoble.

Il y a longtemps qu'on sait préparer des alliages au moyen d'électrodes métalliques plongeant dans un électrolyte fondu, et c'est d'ailleurs à cette méthode qu'on a recours pour la préparation des bronzes d'aluminium. En employant une cathode de plomb, Diehl a également préparé des alliages d'aluminium renfermant jusqu'à 75 °/₀ de plomb.

C'est un chimiste américain, le Prof. A. Rogers, qui eut le premier l'idée d'employer une cathode de plomb dans l'électrolyse des chlorures alcalins à l'état fondu, et son invention remonte à 1889 (3). Ce sont les travaux de cet auteur qui ont servi de base aux procédés analogues imaginés depuis cette époque.

Les nouvelles méthodes électrolytiques proposées pour extraire l'or de ses minerais semblent s'adapter assez mal au traitement de grandes masses de matière première. Parmi tout ces procédés, il n'en est pas un seul qui permette de traiter économiquement 100 à 200 tonnes de minerai par jour.

La cyanuration des minerais d'or.

Par **M. S. B. Christy.**

(*Journ. Soc. Chem. Ind.*, Vol. XVI, p. 332).

I. — Dissolution de l'or dans le cyanure de potassium

1. *Dissolution de l'or métallique dans le cyanure de potassium.* — L'auteur a pu vérifier l'exactitude de la réaction d'Elsner, exprimée par l'équation suivante :

$$4KCy + 2Au + O + H^2O = 2AuKCy^2 + 2KHO$$

et il a montré que le cyanure de potassium pur, dissous dans l'eau pure, est absolument sans action sur l'or métallique. Mais, si la solution se trouve en contact avec l'oxygène, le métal se dissout proportionnellement à la quantité d'oxygène présent, sans que le cyanure s'oxyde à l'état de cyanate, comme l'avait admis Mac-Arthur.

2. *Rôle des agents oxydants.* — Les agents oxydants, tels que l'oxygène lui-même, augmentent la solubilité de l'or. Parmi ces oxydants, les plus actifs sont : le peroxyde de sodium, le peroxyde de manganèse et le ferricyanure de potassium. Mais le chlorate, le nitrate, le permanganate et le bichromate de potasse, ainsi que les peroxydes de baryum et de plomb, ont également une action qui n'est pas négligeable.

Ayant remarqué que les conditions essentielles du procédé au cyanure sont : la présence de cyanogène, pour former le cyanure d'or, et la présence de cyanure de potassium libre, pour former le cyanure double, on a essayé d'ajouter du bromure de cyanogène aux solutions de cyanure de potassium, pour déterminer la formation de cyanogène naissant (4). Le succès de cette méthode fut tel (1894) que l'on a entrepris de nouveaux essais avec l'eau de brome, au lieu de bromure de cyanogène. L'effet de ces deux réactifs est le même. Toutefois, contrairement à l'opinion de Tœd, l'auteur donne la préférence au brome. L'eau de brome doit être ajoutée peu à peu, au fur et à mesure des besoins, sinon le cyanogène, se formant plus vite qu'il ne peut être utilisé, est en majeure partie perdu. De plus, dans ces conditions, il se forme du paracyanogène et des composés oxydés qui communiquent à la liqueur une coloration brune.

Les liqueurs de brome et de cyanure doivent être très diluées. Les réactions qui s'accomplissent sont représentées par les équations suivantes :

$$a)\ 2KCy + Br = KBr + Cy + KCy$$
$$b)\ Au + Cy + KCy = AuKCy^2$$

Les pouvoirs dissolvants relatifs du brome, du chlore et de l'oxygène sont tels que 1 gramme de chacun de ces éléments dissout respectivement 2,45, 5,52 et 24,5 gr. d'or métallique. C'est à l'oxygène que l'on donne souvent la préférence. Toutes les solutions de cyanure en renferment généralement une proportion suffisante pour le traitement des minerais pauvres. Si, au contraire, on traite des minerais riches, on emploiera avec avantage l'un des éléments halogènes ; mais, dans tous les cas, la solution

---

(1) *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 1895, XIV, 870. — (2) *Moniteur Scientifique*, 1896, mai, p. 325.
(3) *Moniteur Scientifique*, 1896, p. 327.— (4) *Proceedings of the Wisconsin Natural History Society*, 1889.

ne doit pas être trop concentrée, d'abord pour les raisons données précédemment, et ensuite à cause des actions secondaires qui peuvent résulter de la présence de sulfures, réactions qui déterminent la formation de *cyanicides* (corps susceptibles d'absorber ou de détruire le cyanogène actif).

3. *Solubilité du sulfure d'or dans le cyanure de potassium.* — La présence de l'or à l'état de sulfure est un sujet de discussion, bien qu'il soit admis par tout le monde que l'or peut exister dans ces minerais à l'état de tellurure. L'auteur a essayé de combiner l'or et le soufre par voie sèche, mais sans succès. Il a employé alors le sulfure d'or Au^2S^2 précipité par l'hydrogène sulfuré. Ce sulfure précipité se dissout en 4 minutes dans une solution de cyanure de potassium à 5 °/₀, en 10 minutes dans une solution à 0,30 °/₀. La présence d'oxygène n'est pas indispensable à cette réaction un peu complexe.

L'auteur a observé trois réactions distinctes, suivant la concentration du cyanure de potassium. Ces trois réactions sont les suivantes :

$$a)\ Au^2S^2 + 4KCy = 2AuKCy^2 + K^2S + S$$
$$b)\ KCy + S = KCyS$$
$$c)\ Au^2S^2 + K^2S = Au^2K^2S^2 + S$$

Avec les solutions de cyanure diluées, on n'observe pas la présence de soufre en suspension dans le liquide.

4. *Solubilité du tellurure d'or dans le cyanure de potassium.* — Les tellurures d'or et d'argent, préparés par combinaison directe des éléments ou obtenus à l'état naturel, ne se dissolvent qu'avec la plus grande difficulté dans les solutions de cyanure de potassium. Cette faible solubilité est attribuable à ce que l'affinité du tellure pour le potassium est moindre que celle du soufre, et aussi à ce que l'acide tellureux formé par oxydation retarde lui-même l'oxydation du potassium, et par suite la dissolution de l'or.

5. *Solubilité de l'antimoniure d'or dans le cyanure de potassium.* — L'antimoniure se comporte comme le tellurure. Il se forme dans la liqueur un précipité abondant d'oxyde d'antimoine qui retarde l'action du cyanure de potassium sur l'or.

II. — Précipitation de l'or de ses solutions cyanurées

Les solutions d'aurocyanure de potassium renferment l'or sous une forme très stable. Certains traités de chimie indiquent que le cyanure d'or jaune peut être précipité en acidifiant par l'acide sulfurique une solution cyanurée à 1 °/₀ contenant de l'or. Seul l'acide sulfurique concentré et chaud peut déterminer cette précipitation. Le cyanure d'or AuCy est lui-même beaucoup plus stable que le tellurure. Sa décomposition, avec mise en liberté d'or métallique, exige l'emploi d'acide sulfurique très concentré et chaud. Il paraît certain que, dans les solutions cyanurées, l'or existe non pas à l'état de cyanure double (AuCy, KCy), mais bien à l'état d'acide aurocyanhydrique ($HAuCy^2$).

1. *Régénération du cyanure de potassium de ses solutions diluées par acidification.* — Une solution de cyanure de potassium à 1 °/₀, acidifiée par l'acide sulfurique, ne dégage pas trace d'acide cyanhydrique. Si, au contraire, cette solution est maintenue pendant quelques semaines dans le voisinage d'un récipient ouvert contenant de la potasse caustique, celle-ci absorbe à distance la presque totalité de l'acide cyanhydrique. Si l'on fait passer un courant d'air et de vapeur, d'abord à travers la solution acidifiée, et ensuite à travers la solution alcaline (en employant à plusieurs reprises le même volume d'air pour éliminer l'action de l'acide carbonique), la proportion d'acide cyanhydrique dans la solution acidifiée peut être réduite de 1 °/₀ à 0,07 °/₀ en 3 heures. Sans l'emploi de vapeur, on arrive exactement au même résultat en 8 à 10 heures. De cette manière, on peut régénérer une solution de cyanure de potassium de concentration quelconque en partant d'une liqueur à 1 °/₀. La perte en cyanure varie de 10 à 20 °/₀. Toutefois, il est indispensable d'éliminer au préalable les sulfures alcalins par addition de carbonate ou de sulfate de plomb.

2. *Précipitation de l'or des solutions d'acide aurocyanhydrique.* — Bien que la méthode précédente permette de réduire à 0,01 °/₀ le titre en acide cyanhydrique de la solution aurifère, l'or lui-même reste à l'état dissous dans le liquide clair et incolore. L'acide oxalique, l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré sont incapables de précipiter l'or de cette solution. On peut le précipiter partiellement par le nitrate de plomb ou de mercure, et complètement par un excès de nitrate d'argent. Mais ce dernier réactif est d'un prix trop élevé pour la pratique industrielle. Les agents d'oxydation, tels que le permanganate de potasse et les peroxydes de plomb ou de manganèse, facilitent la précipitation en solution acide. Enfin, de Wilde a proposé, en 1894, de filtrer les liqueurs sur une couche de massicot.

3. *Précipitation de l'or des solutions d'aurocyanure de potassium au moyen du charbon de bois.* — W. D. Johnson a fait breveter aux États-Unis, en 1894, un procédé de récupération de l'or des solutions cyanurées, basé sur l'emploi d'une série de filtres à charbon de bois. Il faut ensuite brûler le contenu des filtres et fondre le résidu. D'après l'auteur, une seule filtration permettrait de retenir 25 °/₀ de l'or total, et l'on parviendrait, au moyen de filtrations répétées, à réaliser une extraction de 95 °/₀.

En réalité, on a reconnu que le charbon de bois est capable de précipiter, non pas une proportion définie d'or métallique, mais bien une certaine fraction de son poids. Ainsi, avec une solution d'or à 0,1 °/₀, on a réussi à extraire 15 °/₀ seulement de l'or total en effectuant quatre filtrations successives du liquide acide. Avec une liqueur alcaline, l'extraction n'atteint que 6,5 °/₀. Le charbon de bois contenait 0,21 °/₀ d'or dans le premier cas, et 0,091 °/₀ dans le second. Mais, en employant 2 litres d'une solution à 0,001 °/₀ d'or (aurocyanure), dans un cas avec addition de 0,2 °/₀ d'acide cyanhydrique libre, et dans l'autre cas sans cette addition, et en filtrant le liquide dans des tubes de verre (10 centimètres de longueur et 2 centimètres de diamètre) contenant 10 grammes de charbon de bois pulvérisé, on a constaté que l'extraction atteignait 93,03 °/₀ dans le cas de la solution acide et 99,95 °/₀ dans le cas de la solution alcaline. Dans le premier cas, la proportion de cyanure libre était réduite à 0,48 °/₀. Le charbon de bois contenait 0,187 °/₀ et 0,2 °/₀ d'or respectivement dans les deux expériences. Comme on le voit, la con-

centration de l'or dans la matière absorbante est extrêmement faible, et le procédé Johnson ne paraît pas susceptible d'applications pratiques.

4. *Précipitation de l'aurocyanure de potassium par le bichlorure de mercure.* — La réaction indiquée par Frémy est la suivante :

$$2KAuCy^2 + HgCl^2 = 2AuCy + 2KCl, HgCy^2$$

Mais, à froid, la réaction ne s'effectue que très lentement. On peut l'accélérer en chauffant, et, à l'ébullition, la presque totalité de l'or peut être précipité en quelques minutes sous forme de cyanure jaune facile à filtrer. Pour l'application industrielle, le cyanure de potassium du liquide filtré peut être régénéré par addition d'une quantité de sulfure de potassium juste suffisante pour précipiter tout le mercure ; dans ce cas, la petite quantité d'or laissée en solution ne serait donc pas perdue.

Le cyanure d'or jaune peut être réduit à l'état métallique par simple calcination au rouge sombre.

L'inconvénient capital de ce système est que la présence de cyanure libre empêche la précipitation, et que le chauffage de grandes masses de liquide présente, au point de vue industriel, de nombreuses difficultés.

5. *Precipitation de l'aurocyanure de potassium au moyen de cuivre et de ses dérivés.* — Si l'on plonge une lame de cuivre métallique dans une solution d'aurocyanure, il se dépose un sédiment jaune, non pas sur la lame, mais dans le liquide. Dans une expérience, on a réussi à précipiter ainsi 75 % de l'or total en trois jours. La lame de cuivre fut alors retirée ; mais le dépôt continua à se former pendant plus d'une semaine, jusqu'à ce que la quantité d'or restée en solution fut tombée à 11 milligrammes.

Les bons résultats obtenus par l'emploi du sulfure de cuivre comme agent de précipitation dans les procédés de chloruration ont suggéré à l'auteur l'idée d'en faire usage dans l'opération au cyanure. On a employé du sulfure cuivrique CuS fraîchement précipité et une solution d'aurocyanure contenant 0,25 grammes d'or et 0,02 % de cyanure de potassium. Dans la solution acidifiée par l'acide sulfurique, l'or s'est précipité en totalité. Dans la solution neutre ou alcaline, agitée pendant quatre heures avec du sulfure cuivrique, on n'a pu précipiter que 66 % de l'or total.

La solution doit contenir un acide minéral libre, et elle ne doit pas renfermer plus de 0,1 % d'acide cyanhydrique libre. Le sulfure de cuivre hydraté, obtenu en traitant une solution de sulfate de cuivre par un courant de gaz sulfhydrique, est ajouté à la solution aurifère. Le mélange est agité à intervalles réguliers pendant quelques heures. Dans ces conditions, tout l'or passe dans le résidu. On le récupère en traitant le précipité par le sulfure de sodium qui dissout l'or et laisse intact le sulfure de cuivre. Celui-ci peut être utilisé pour une nouvelle opération. Quant à la solution d'or dans le sulfure de sodium, on peut l'électrolyser, de préférence à l'état concentré.

Une simple filtration de la liqueur cyanurée sur du sulfure cuivrique suffit à précipiter l'or ; mais le système d'agitation est préférable. En l'absence d'acide cyanhydrique libre, chaque atome de cuivre précipite un atome d'or. Il est à remarquer qu'il ne passe que des traces de cuivre en solution, et il semble que le précipité aurifère est un aurocyanure cuivreux, ou le sulfosel correspondant. Pour cette raison, le chlorure ou le cyanure cuivreux (ou tout autre sel cuivreux) agit exactement comme le sulfure cuivrique. L'hyposulfite cuivreux pourrait être également employé ; mais le précipité résultant est soluble aussi bien dans un excès de cyanure de potassium que dans un excès d'hyposulfite, en sorte que la précipitation complète de l'or devient impossible, à moins que la solution ne soit acidifiée.

L'auteur emploie de préférence le chlorure cuivreux comme précipitant, et il l'ajoute à la solution acidifiée (débarrassée au préalable de toute trace d'acide cyanhydrique libre) jusqu'à ce qu'une goutte du liquide clair obtenu par filtration du précipité jaunâtre ne donne plus de précipité rouge avec le ferrocyanure de potassium.

De Wilde (1) emploie également le chlorure cuivreux ; mais il le forme dans la solution même, qu'il acidifie en même temps au moyen d'acide sulfureux au lieu d'acide sulfurique. Le procédé de récupération de l'excès de cyanure, indiqué par de Wilde, n'est pas impossible ; mais il est, inapplicable en pratique. Lorsqu'on applique la méthode de précipitation proposée par cet auteur, l'or se dépose très lentement, et il est indispensable d'abandonner le liquide au repos pendant un temps très long, aussi bien avant qu'après la précipitation.

6. *Emploi de l'électricité pour précipiter l'or de ses solutions cyanurées.* — Les principales difficultés que l'on rencontre dans la précipitation électrolytique de l'or proviennent de trois causes : 1° la résistance considérable de l'électrolyte ; 2° la faible concentration de la liqueur ; 3° les changements graduels dans sa composition.

Pour réduire la résistance, il faut employer des électrodes de grande surface ; mais, même dans ces conditions, l'or se dépose parfois aussi bien à l'anode qu'à la cathode, et il en passe toujours un peu dans le résidu insoluble qui se forme au fond des cuves. L'explication de ce phénomène est la suivante. Le sel $KAuCy^2$, soumis à l'électrolyse, se dissocie en potassium (K) qui se porte à la cathode, et en cyanure d'or $AuCy^2$ qui tend à se porter à l'anode. Quant au dépôt d'or à la cathode, il est le fait d'une action chimique secondaire du potassium métallique sur le liquide de l'électrolyte. Il faut donc employer un courant de forte densité et prolonger son action pour précipiter la totalité de l'or. En acidifiant le bain avec de l'acide sulfurique, la récupération de l'or est pratiquement complète en 12-24 heures (pour une opération en petit), avec anodes solubles ou insolubles ; mais, dans ce cas, le cyanure est perdu, à moins que l'on n'ait recours à des procédés spéciaux pour le régénérer. En définitive, les procédés électrolytiques semblent n'avoir donné jusqu'à présent que des déboires.

7. *Précipitation de l'or de ses solutions cyanurées au moyen du zinc.* — Les difficultés inhérentes à cette méthode de précipitation sont bien connues ; mais il ne semble pas qu'on ait accordé suffisamment d'attention à ce fait que la précipitation de l'or par le zinc est toujours incomplète.

(1) *Journ. Soc. Ch. Ind,*, 1895, XIV, 163.

L'équation généralement admise :

$$2AuKCy^2 + Zn = K^2ZnCy^4 + 2Au$$

est incorrecte. On a remarqué que le zinc poli ne provoque aucune précipitation de l'or, tandis que la tournure fraîche, telle qu'elle vient du tour, donne de bons résultats. On a également observé que la réaction s'accomplit dans de meilleures conditions si la liqueur contient un peu de cyanure libre. Mais, même dans les meilleures conditions, la précipitation est encore irrégulière et incomplète.

L'auteur admet comme très probable que le cyanure double tend à se dissocier en ions K et $AuCy^2$, et que ces ions réagissent à la fois sur le zinc et sur l'eau d'après l'équation :

$$2KAuCy^2 + 2Zn + 2H^2O = 2ZnCy^2 + 2KHO + 2H + 2Au$$

La surface rugueuse du zinc facilite probablement le départ d'hydrogène, et la présence de cyanure libre facilite la redissolution de la pellicule de cyanure de zinc insoluble qui, autrement, empêcherait toute action ultérieure.

Une fois l'opération en marche, il se produirait donc une nouvelle réaction entre le cyanure de zinc et la potasse caustique, en sorte que la réaction totale serait exprimée par l'équation :

$$4KAuCy^2 + 4Zn + 2H^2O = 2ZnCy^2 + ZnCy^2, 2KCy + ZnK^2O^2 + 4H + 4Au.$$

Il est certain qu'il se produit de l'hydrogène ; mais cet hydrogène peut provenir en partie de l'action du couple zinc-or sur le cyanure double de potassium et de zinc. Il est également probable que le cyanure de potassium KCy est dissocié en potasse caustique KOH et acide cyanhydrique HCy, et que l'action de l'hydrogène naissant sur ce dernier acide donne lieu à la formation d'une petite quantité de méthylamine.

Il faut remarquer que la phénolphtaléine ne donne aucune coloration, aussi bien avec une solution d'aurocyanure de potassium qu'avec l'eau contenant de la tournure de zinc. Mais, si l'on vient à mélanger les deux liquides, la coloration rose apparaît au voisinage du zinc. Cette coloration est attribuable soit à la potasse caustique, soit à de la méthylamine, soit enfin, plus probablement, à du cyanure double de zinc et de potassium.

La consommation énorme de zinc, dans ce procédé, est due à l'action de la potasse, du cyanure de potassium et de l'eau oxygénée sur ce métal. En pratique, il est impossible d'extraire tout l'or d'une solution cyanurée en 24 heures, à moins que la proportion de cyanure libre ne soit comprise entre 0,1 et 0,2 %.

8. *Récupération du cyanure de potassium des solutions fortes au moyen du sulfate de zinc.* — Lorsqu'on emploie une solution *forte*, c'est-à-dire renfermant 1 % de cyanure de potassium, il est nécessaire de récupérer ce cyanure avant de précipiter l'or par la méthode au sel cuivreux. Cette récupération peut être effectuée par le procédé de Haut, breveté en 1895.

On commence par débarrasser la liqueur cyanurée des sulfures alcalins qu'elle peut contenir, au moyen du sulfate de plomb. On ajoute ensuite un excès de sulfate de zinc, et le précipité de cyanure de zinc obtenu est séparé par décantation ou filtration. Cette séparation n'est facile que si le sulfate de zinc est en excès. Le cyanure de zinc est ensuite décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide cyanhydrique qui se dégage est recueilli dans de la potasse caustique. Même si la solution renferme 0,1 % d'or, la quantité de ce métal qui se sépare en même temps que le cyanure de zinc est toujours extrêmement faible. On retrouve d'ailleurs cet or, à l'état d'acide aurocyanhydrique $HAuCy^2$ dans la solution de sulfate de zinc. On le récupère en le précipitant soit par l'acide sulfureux et le sulfate de cuivre, soit directement par le chlorure cuivreux.

Ce procédé est certainement supérieur à celui de De Wilde ; mais il présente des difficultés d'exécution lorsque la liqueur renferme du ferrocyanure de potassium. Celui-ci donne, en effet, du ferrocyanure de zinc qui se dépose mal et se filtre avec difficulté. Si donc la liqueur renferme du ferrocyanure de potassium, il est préférable de l'acidifier directement et de recueillir l'acide cyanhydrique qui se dégage.

9. *Précipitation du cyanure d'or au moyen du chlorure de zinc.* — Ce procédé, dû à Rinder (1895) est basé sur le fait suivant : Le chlorure de zinc, formé par dissolution du zinc dans l'acide chlorhydrique, ne donne qu'une trace de précipité de cyanure d'or dans les solutions d'aurocyanure de potassium. Mais, si l'on prépare le chlorure de zinc par l'action de l'acide chlorhydrique sur un excès d'oxyde de zinc, de manière à obtenir un oxychlorure, la précipitation de l'or atteint 99,4 %.

Cette méthode est cependant inférieure à celle basée sur l'emploi de chlorure cuivreux, parce que le cyanure d'or précipité se redissout aussi bien dans un excès d'acide que dans un excès d'alcali. Avant d'ajouter le chlorure de zinc à la solution, il faut en éliminer l'argent à l'état de sulfure par addition de sulfure de fer précipité.

Influence de l'antimoine sur la résistance des laitons au laminage.

Par **M. Erwin S. Sperry.**

(*American Institute of Mining Engineers. — Industries and Iron*, 1898, p. 226).

Les déchirures que l'on observe fréquemment pendant le travail des laitons sont dues à trois causes principales :

1° *Déchirures provenant de la coulée.* — Elles proviennent de défauts dans les lingotières, qui empêchent le métal de se rassembler en une masse homogène, sans solution de continuité. Dans la plupart des cas, ces fissures sont visibles à l'œil nu, et elles pénètrent parfois jusqu'au cœur du lingot. Sinon, elles apparaissent dès que l'on essaye de passer le métal au laminoir. Le seul moyen d'éviter ces déchirures est d'avoir toujours des lingotières parfaitement propres et dont la paroi intérieure est bien unie.

2° *Déchirures provenant du recuit.* — Les causes qui provoquent ces déchirures sont bien connues de tous les métallurgistes.

3° *Déchirures provenant du laminage.* — La cause de ces déchirures est malaisée à déterminer, parce qu'elle est inhérente au métal lui-même. On peut cependant attribuer ces déchirures aux cinq causes suivantes :

a) Laminage poussé trop loin.
b) Cristallisations dues à ce que le métal a été coulé trop chaud.
c) Mélange imparfait des constituants.
d) Composition du métal mal appropriée au genre de laminage qu'on veut lui faire subir.
e) Présence d'éléments étrangers dans l'alliage.

Les quatre premières causes sont bien connues, et l'on peut facilement y remédier. L'influence d'éléments étrangers, par contre, n'a été étudiée jusqu'ici que d'une façon bien imparfaite Tous les éléments, ou peu s'en faut, ont été mis en cause toutes les fois qu'il s'agissait d'expliquer la mauvaise qualité d'un laiton ; mais aucune de ces hypothèses n'était basée sur des expériences précises.

On tend de plus en plus à n'employer que du cuivre électrolytique dans la fabrication des laitons. Il me semble donc que le rôle des diverses impuretés que renferme ce type de métal devrait faire l'objet de recherches sérieuses. L'antimoine est peut-être la principale de ces impuretés, et c'est cette raison qui m'a poussé à en faire l'étude en premier lieu.

J'ai opéré sur un laiton de composition constante, auquel j'ai ajouté des proportions variables d'antimoine. Chacun des alliages ainsi obtenus a été soumis à un double essai : laminage et examen microscopique de la cassure. Comme laiton normal, j'ai employé un alliage à 60 °/₀ de cuivre et 40 °/₀ de zinc. Si j'ai choisi cet alliage de préférence à tout autre, c'est qu'il représente le type de laiton le plus dur, susceptible d'être laminé à froid. Dès lors, l'influence de toute impureté sur ce métal sera plus apparente que sur un alliage plus mou. De plus, l'alliage en question se lamine indifféremment à chaud et à froid.

L'antimoine a été ajouté sous forme d'alliage cuivre-antimoine. Le cuivre était fondu dans un creuset en graphite, sous une couche de charbon de bois ; puis on ajoutait l'alliage cuivre-antimoine, et finalement le zinc. Après un brassage énergique au moyen d'un ringard en graphite, l'alliage était coulé dans une lingotière de 1,6 × 6,0 × 60 centimètres enduite de spermaceti. Les hydrocarbures qui se dégageaient pendant la coulée empêchaient ainsi toute oxydation du métal.

Tous les laminages ont été faits à froid.

Expérience n° 1. — L'alliage avait la composition suivante :

Cuivre	59,46
Zinc	39.87
Antimoine	0,67

Il a été amené, par laminage, de 0,468 à 0,43 pouce, soit une réduction de 8 °/₀. On a observé un grand nombre de déchirures transversales sur les deux faces de la lame. Par un nouveau laminage (0,410 pouce) correspondant à une réduction de 12 °/₀, la lame s'est brisée en plusieurs morceaux.

Il est évident que ce type d'alliage ne peut supporter le laminage à froid. La cassure présente d'ailleurs un aspect cristallin. L'alliage est beaucoup plus dur que celui de même composition ne renfermant pas d'antimoine. Il n'est pas aussi jaune, et sa teinte est brunâtre. On ne peut le forger à aucune température sans le briser complétement :

Expérience n° 2. — L'alliage contenait :

Cuivre	60,00 °/₀
Zinc	39,90 —
Antimoine	0,10 —

Il a été amené, par laminage, de 0,655 à 0,560 pouce, soit une réduction de 14 °/₀. On a observé des fissures sur les deux faces, mais non sur les arêtes. La lame a été recuite, puis laminée de nouveau à 0,476 pouce, soit une réduction de 15 °/₀. Les premières déchirures, qui avaient disparu par le recuit, ont apparu de nouveau au second laminage, amplifiées cette fois. Un nouveau laminage, précédé d'un recuit, a permis de réduire encore l'épaisseur à 0,385 pouce, soit une réduction de 17 °/₀. Les déchirures ont encore augmenté, mais il n'en existait toujours pas sur les arêtes. Enfin, après un troisième laminage correspondant à une réduction de 25 °/₀ (0,288 pouce), le nombre et la profondeur des déchirures ont empêché de poursuivre le travail.

La cassure de cet alliage est encore nettement cristalline. Le métal peut être forgé à chaud et plié à bloc sans déchirure.

Expérience n° 3. — L'alliage contenait :

Cuivre	59,97 °/₀
Zinc	39,98 —
Antimoine	0,05 —

Après un premier laminage de 0,625 à 0,540 pouce (réduction = 13 °/₀) on observe des déchirures sur les deux faces, mais non sur les arêtes. Après recuit, la lame est amenée à 0,459 pouce, soit une réduction de 15 °/₀. Les déchirures des faces réapparaissent, mais il n'en existe pas encore sur les arêtes. Après un second recuit, la lame est amenée à 0,334 pouce, soit une réduction de 27 °/₀. A partir de ce moment, les déchirures sont si nombreuses et si profondes, que l'on doit arrêter le laminage. On procède à un nouveau recuit, et l'on amène la lame à 0,256 pouce (réduction = 23 °/₀). Les déchirures réapparaissent. On recuit encore, et l'on amène la lame à 0,168 pouce (réduction = 33 °/₀). Les déchirures augmentent toujours, mais il n'en existe pas sur les arêtes. Au laminage suivant (0,080 pouce) qui correspond à une réduction de 52 °/₀, quelques déchirures apparaissent sur les arêtes. Enfin, après une nouvelle réduction de 40 °/₀ (0,048 pouce), les arêtes ne montrent pas de déchirures.

La lame ainsi terminée a donné, aux essais, les résultats suivants :

Longueur	12 pouces
Épaisseur	0,048 —
Largeur	0,098 —
Section	0,0239 pouce carré
Limite élastique	56600 livres par pouce carré
Allongement sur 1 pouce	26 %
— 8 pouces	21 —
Réduction de la section au point de rupture	27 —

La cassure de cet alliage est nettement cristalline, et les cristaux sont assez volumineux.

Expérience n° 4. — L'alliage contenait :

Cuivre	60,06 %
Zinc	39,92 —
Antimoine	0,02 —

Après un premier laminage de 0,605 à 0,528 pouce, correspondant à une réduction de 12 %, on n'a observé aucune déchirure. On a donné un recuit, puis un second laminage, à 0,332 pouce, soit une réduction de 37 %. Aucune déchirure sur les arêtes, mais de nombreuses stries sur les faces. Second recuit suivi d'un troisième laminage à 0,130 pouce (réduction = 60 %). On n'observe plus de stries, mais quelques déchirures apparaissent sur les arêtes. Enfin, après un troisième recuit suivi d'un quatrième laminage à 0,046 pouce (réduction = 64 %) les faces sont encore exemptes de stries, mais les arêtes sont fortement déchirées.

La proportion d'antimoine que renferme cet alliage semble représenter la ligne de démarcation entre les bons et les mauvais laitons. Le métal à 0,02 % d'antimoine se lamine encore facilement, mais il tend encore à se strier ou se déchirer, et c'est là un grave inconvénient dans la pratique.

Aux essais mécaniques, cet alliage a donné les résultats suivants :

Longueur	12 pouces
Épaisseur	0,046 —
Largeur	0,497 —
Section	0,0228 pouce carré
Limite élastique	58800 livres par pouce carré
Allongement sur 1 pouce	52 %
— 8 pouces	34,5 —
Réduction de la section au point de rupture	45 —

Expérience n° 5. — L'alliage contenait :

Cuivre	62,02 %
Zinc	37,96 —
Antimoine	0,02 —

Premier laminage : 0,593 à 0,492 pouce (réduction = 17 %). Déchirures sur les arêtes.

Deuxième laminage : 0,340 pouce (réduction : 30 %). Stries sur les deux faces et déchirures considérables sur les arêtes.

Troisième laminage : 0,225 pouce (réduction = 33 %). Stries aussi nombreuses sur les faces ; mais les déchirures aux arêtes n'augmentent pas.

Quatrième laminage : 0,054 pouce (réduction = 76 %). Déchirures nombreuses aux arêtes ; mais les stries sur les faces ne réapparaissent plus.

La cassure de cet alliage est cristalline, et identique à celle du métal étudié dans l'expérience 4.

Cet alliage pouvait être forgé à chaud sans déchirures ; mais on ne pouvait le plier à plus de 45° sans le casser.

Les essais mécaniques, faits après recuit et après laminage, ont donné les résultats suivants :

Après recuit.

Longueur	12 pouces
Epaisseur	0,054 —
Largeur	0,485 —
Section	0,02619 pouce carré
Limite élastique	53,800 livres par pouce carré
Allongement sur 1 pouce	53 %
— — 8 »	43 —
Réduction de la section au point de rupture	53 —

Après laminage.

Longueur	12 pouces
Epaisseur	0,054 —
Largeur	0,466 —
Section	0,0262 —
Limite élastique	105700 livres par pouce carré
Allongement sur 1 pouce	2 %
» » 8 »	0,25 —
Réduction de la section au point de rupture	8,4 —

Expérience n° 6. L'alliage contenait :

Cuivre	59,92
Zinc	40,07
Antimoine	0,01

Premier laminage : 0,535 à 0,332 pouce (réduction = 38 %). Ni stries ni déchirures.

Deuxième laminage : 0,122 pouce (réduction : 63 %). Pas de stries, mais quelques déchirures aux arêtes.

Troisième laminage : 0,022 pouce (réduction : 82 %). Pas de stries, mais déchirures considérables aux arêtes.

Au point de vue du laminage, cet alliage ne diffère sensiblement pas du laiton exempt d'antimoine. Les cassures sont identiques. Leur aspect n'est pas cristallin, mais au contraire fibreux ; et l'on sait que cette caractérisque est essentielle pour un métal destiné à subir le travail du laminoir.

Electrolyse des cuivres argentifères, par W. Terrill (*Trans. Inst. Min. and Metallurgy*, avril 1898).

Les anodes de cuivre contiennent ou peuvent contenir les impuretés suivantes : bismuth, antimoine, arsenic, fer, nickel, plomb, argent et or. Parmi ces impuretés, il en est trois que l'on rencontre toujours; ce sont : le fer, le bismuth et l'argent. Au bout d'un certain temps, ces impuretés se concentrent dans l'électrolyte qu'il devient nécessaire de renouveler ou de purifier.

Plusieurs méthodes ont été proposées dans ce but. L'oxydation par injection d'air ou de chlore est souvent employée, mais elle détermine la formation de sels de peroxyde de fer en présence desquels l'argent se porte à la cathode sous l'action du courant. En même temps l'électrolyte perd son acidité. Cette méthode ne saurait donc être recommandée. D'après l'auteur, il est préférable de renouveler entièrement l'électrolyte et d'utiliser la solution impure à la production de sulfate de cuivre commercial. Ce dernier peut d'ailleurs être utilisé en partie dans le nouvel électrolyte ; le reste est vendu.

Pour déterminer le moment où la proportion d'impuretés dans l'électrolyte devient dangereuse, on fait un essai journalier à l'eau de brome sur le liquide des cuves. La production instantanée d'un trouble blanc dû à la précipitation d'hydrate de bismuth indique que le point est atteint.

Traitement économique des slimes aurifères, par M. C. Butters (*Jour. Chem. and Metallurg. Soc. of South Africa*, I, p. 5).

Les slimes, après traitement et dépôt, retiennent 40 à 50 % de solution cyanurée. Il est donc indispensable que cette solution soit très diluée afin de réduire les pertes en or. Pour récupérer cette liqueur aurifère, on a employé le système de succion ; mais l'usure des filtres est excessive, et l'on éprouve de grandes difficultés à maintenir les pompes dans un état de bon fonctionnement. Aujourd'hui on emploie de grandes cuves de dépôt, d'une capacité de 1000 tonnes. Les slimes qui s'y déposent sont donc soumises à une plus grande pression et se concrètent mieux. Dans ces conditions, leur humidité est réduite à 40 %, parfois même à 34 %. On a encore perfectionné ces appareils en y amenant la boue liquide par un large tube qui descend verticalement au centre de la cuve.

On peut introduire ainsi de nouvelles slimes sans agiter le dépôt sous-jacent. L'opération est d'ailleurs continue, et le liquide clair s'écoule par l'espace annulaire compris entre le tube central et la paroi de la cuve.

Les solutions très diluées que l'on obtient par cette méthode ne peuvent être traitées que par la méthode électrolytique. Il est indispensable que la liqueur soit parfaitement limpide pour éviter la formation de dépôts à la surface des électrodes. L'anode en fer de Siemens et Halske résiste très bien pendant plusieurs années, pourvu que la densité de courant soit voisine de 0,005 ampère par décimètre carré. Avec une densité supérieure, elles s'oxydent et se corrodent rapidement.

On commence à employer des anodes en peroxyde de plomb qui semblent donner de bons résultats.

L'emploi de chaux pour coaguler les slimes et en faciliter le dépôt présente l'inconvénient de donner des sels qui gênent l'électrolyse. D'autres substances ont été essayées dans le même but, mais sans succès.

Cyanuration des minerais d'or. — Absorption de l'or par le bois des cuves de lixiviation, par M. F. L. Bosqui (*Engineering and Mining Journal*, 1898, p. 248).

Pour déterminer les pertes d'or par absorption dans le bois des cuves, l'auteur a cru nécessaire d'entreprendre toute une série d'essais consistant à plonger des pièces de bois de diverses qualités dans des solutions cyanurées contenant de l'or. Il a pu ainsi observer que l'absorption d'or atteignait parfois 8-10 grammes par tonne de bois. Il est à peine besoin de faire remarquer que ce genre d'essai n'a aucune signification. L'auteur ajoute que les pertes d'or seraient insignifiantes si l'on prenait soin d'enduire les cuves d'une couche de peinture à base d'asphalte ou de paraffine.

Récupération de l'or des solutions cyanurées, par S. Cowper-Coles (*Trans. Inst. Mining and Metallurgy*, avril 1898).

Dans la méthode de précipitation électrolytique, la cathode doit être formée d'un métal tel que l'or puisse y adhérer fortement pendant l'opération, mais puisse être ensuite détaché facilement par simple râclage. De plus, ce métal doit être électro-positif par rapport à l'or en solution, de telle façon qu'il s'en recouvre par simple immersion.

L'aluminium répond très bien à ces conditions, car il se recouvre d'une couche continue d'or métallique qui n'adhère pas très fortement par suite de la formation instantanée d'oxyde à sa surface. L'or peut donc être enlevé facilement sous forme d'une feuille mince, ou bien encore râclé d'une façon continue par frottement.

Cette méthode est appliquée industriellement à des solutions contenant 0,0075 $^0/_0$ de cyanure de potassium. La densité de courant est de 0,005 ampère par décimètre carré et la différence de potentiel aux bornes du générateur est de 6 volts.

La cyanuration des minerais d'or sulfureux, par M. R. Recknagel (*Eng. and Min. Journ.*, LXIV, [20], p. 580).

Les inconvénients que l'on rencontre dans le traitement des minerais d'or sulfureux par le cyanure de potassium sont les suivants :

1° Décomposition du cyanure, ce qui conduit à des frais exagérés, même lorsque l'extraction est satisfaisante.

2° Extraction généralement médiocre.

Bien que la majeure partie de l'or contenu dans les minerais sulfurés s'y trouve à l'état d'or métallique, il en existe toujours une certaine proportion en combinaison avec le soufre, l'arsenic, l'antimoine, etc., et même à l'état de silicate. Le sulfure d'or préparé artificiellement est soluble dans le cyanure de potassium ; mais le sulfure naturel ne l'est pas, et il en est de même du silicate. Toutefois, c'est plutôt l'état physique de l'or que son état chimique qui influe sur les résultats de l'extraction. Si l'or se trouve en particules assez volumineuses, une amalgamation préalable permettra de récupérer une forte proportion de métal qui échapperait à la cyanuration. Dans le cas contraire, on n'a d'autre ressource que de pulvériser le minerai très finement.

Quant à la consommation excessive de cyanure, elle s'explique par l'oxydation partielle des sulfures métalliques et la formation de sels acides ou basiques. Cependant, si cette consommation exagérée de cyanure est due à la dissolution d'une partie des sulfures métalliques, l'analyse du minerai ne permettra pas toujours de s'en rendre compte, l'expérience ayant montré qu'un même sulfure, soumis à l'action d'une liqueur de cyanure de potassium, se comporte d'une manière absolument variable. Cette divergence de résultats pourrait s'expliquer, d'après l'auteur, par l'hypothèse suivante :

La formule empirique de la pyrite de cuivre est $CuFeS^2$. Or, cette formule suppose une combinaison de $CuS + FeS$, ou bien une combinaison de $Cu^2S + Fe^2S^3$.

$$CuFeS^2 = CuS + FeS.$$
$$2CuFeS^2 = Cu^2S + Fe^2S^3.$$

L'action du cyanure de potassium n'étant pas la même sur ces divers constituants, on peut admettre que la consommation de dissolvant variera suivant l'état du fer.

Mais il y a plus : l'action du cyanure de potassium sur le bisulfure de fer FeS^2 est elle-même variable. L'auteur a pu observer que la *marcassite* FeS^2, cristallisant dans le système rhomboédrique, est fortement attaquée par le cyanure de potassium, tandis que les pyrites de fer cristallisées dans le système cubique ne le sont pas ou ne le sont que d'une manière insignifiante.

A. P. Brown (*Proc. Amer. Philos. Soc.*, 1894, XXXIV, 225) avait déjà montré que la *marcassite* correspond à la formule $Fe''S^2$, tandis que la formule de la pyrite est $Fe''S^2$, $Fe'''(^4)S^8$. L'auteur admet que l'action du cyanure sur $Fe''S^2$ et sur $Fe'''(^4)S^8$ correspond à l'action de ce même corps sur $Fe''O$ et sur $Fe'''(^2)O^3$, le premier étant facilement soluble et le second ne l'étant pas.

Il est probable que des conditions analogues se retrouvent pour les substances dimorphes telles que Ag^2S, Cu^2S, ZnS, etc.

Quoiqu'il en soit de ces hypothèses, l'auteur a pu déterminer qu'en pratique le seul moyen d'éviter une consommation excessive de cyanure est de griller à fond le minerai sulfureux avant de le soumettre à la lixiviation (1).

Le procédé Black-Etard pour l'extraction de l'or (*Eng. and. Min. Journ.*, 1898, p. 345).

Le procédé Black-Etard, qui vient de recevoir une première application en Nouvelle-Zélande, n'est qu'une modification du procédé de chloruration. Il consiste essentiellement à griller le minerai, puis à le soumettre à l'action d'une solution diluée de permanganate de potasse en présence d'acide chlorhydrique. Telle est la méthode proposée par M. Etard seul. Mais, en Nouvelle-Zélande, où le prix de l'acide chlorhydrique est assez élevé, on le remplace par un mélange de sel marin et d'acide sulfurique. Et nous avons alors le procédé Black-Etard, le premier de ces inventeurs (?) ayant réussi à faire breveter la fabrication de l'acide chlorhydrique par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin ! La validité de ce brevet, pris en Australie, est fortement contestée, et nous n'avons aucune peine à le croire. Néanmoins, les auteurs ont réussi à former une Société au capital de 150 000 dollars pour l'exploitation de leur brevet à Dunedin (Nouvelle-Zélande). L'*Australian Mining Standard*, auquel ces renseignements sont empruntés, ajoute qu'il ne s'agit là que d'une *usine d'expérience*. On y a traité un lot de minerai de Mount-Morgan (Queensland) renfermant trop de cuivre pour être traité par la cyanuration.

L'extraction a atteint 92 $^0/_0$, soit par un lessivage de quinze heures, soit par une simple agitation de trois heures. Un autre essai, tenté sur des *concentrates* de Barewood (Otago) renfermant de l'antimoine, du manganèse et des pyrites arsénifères, a donné une extraction de 95 $^0/_0$. La précipitation de l'or s'effectue au moyen du sulfate ferreux. Enfin, le procédé aurait encore donné d'excellents résultats avec les minerais réfractaires du district de la Tamise (Nouvelle-Zélande), et l'on monterait actuellement une usine d'exploitation à Monowal, dans ce district.

Le nombre de procédés proposés depuis cinq ans pour le traitement des minerais d'or est incalculable. Tous ces procédés doivent donner une extraction de 92-95 $^0/_0$. L'un d'eux — celui de M. de Rigaud — devait même donner une extraction de 100 $^0/_0$ d'après les prospectus de la *Total Gold Extraction Com-*

(1) Voir également à ce sujet : W. Mc Grecor. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1897, XXI, 276.

pany. Il est vrai qu'il n'a rien donné du tout ; mais M. Emile Gautier en a publié une description qui a fort intéressé les actionnaires et diverti les chimistes. C'est toujours cela, en attendant mieux.

Procédé Cassel-Hinman pour l'extraction de l'or (*Engineering and Mining Journal*, 1898, p. 726).

La « Gold Extraction and Bromine Recovery Company Limited », de Londres : tel est le titre de la nouvelle société formée pour l'exploitation des brevets de Henry R. Cassel et B. C. Hinman relatifs au traitement des minerais d'or. Le capital de la compagnie est de 500 000 livres. Les inventeurs ont reçu pour leur part 300 000 livres en actions et 3 000 en numéraire, soit au total 7 575 000 francs. C'est un joli denier pour des brevets qui ne sont pas valables, comme nous le verrons plus loin. Quant au public, il a souscrit jusqu'ici 15 000 actions d'une livre et 18 000 à demi-versement (10 shillings). Il reste à placer 161 000 livres d'actions ; et le pire est de penser qu'elles peuvent l'être. Il est vrai que des savants authentiques, comme MM. Crookes et Ramsay, n'ont pas hésité à compromettre leur nom dans cette affaire, en signant des bulletins d'analyses dont les résultats sont puérils. Après avoir isolé les nouveaux éléments de l'air atmosphérique, M. Ramsay a jugé à propos d'essayer un minerai d'or avant et après traitement ; et, sur la foi d'une seule expérience, il a laissé imprimer en son nom que le procédé Cassel-Hinman donnait une extraction de 90 à 95 %, avec une perte en brome s'élevant à 1 % tout juste.

Passons au procédé lui-même.

Il consiste essentiellement à pulvériser le minerai, à l'acidifier par l'acide sulfurique dilué dans des bacs ouverts, et à le traiter par une solution mixte de bromate et de bromure de sodium. Le bromate et le bromure, au contact de l'acide sulfurique, se décomposent avec mise en liberté de brome naissant qui dissout l'or. On lessive le minerai, et les solutions de lavage sont envoyées dans une tour où l'on dirige, de bas en haut, un courant d'air, de vapeur et de chlore. Le bromure d'or se transforme en chlorure ; quant au brome mis en liberté, il est entraîné par la vapeur d'eau dans une seconde tour où on l'absorbe par la soude caustique, de manière à récupérer un mélange de bromure et d'hypobromite. Il suffit de chauffer cette solution pour transformer l'hypobromite en bromate, que l'on utilise au traitement d'une nouvelle charge.

Il est à peine besoin de faire remarquer que l'emploi du brome comme dissolvant de l'or n'est pas nouveau, puisqu'on en fait usage depuis plus de quinze ans dans le Colorado, le South Dakota et ailleurs encore. Le procédé Cassel-Hinman diffère — ou semble différer — des procédés ordinaires de bromuration par deux points :

1° Traitement du minerai dans des *cuves ouvertes* par le brome *naissant* développé dans ces cuves.

2° Récupération du brome.

Sur le premier point, il suffit de rappeler que le brevet de MM. Cassel et Hinman est copié textuellement sur le brevet anglais 17930, accordé en 1888 à Matthew Henry Simpson, de Londres, pour le même objet. Quant à la récupération du brome par le chlore, c'est précisément le seul moyen que l'on emploie pour la préparation commerciale de cet élément. Il est vrai que MM. Black et Etard ont fait breveter la préparation de l'acide chlorhydrique au moyen du sel marin et de l'acide sulfurique ; mais ni M. Crookes ni M. Ramsay ne les avait aidés dans cette découverte.

Les noms seuls de ces deux savants nous ont engagés à parler du procédé Cassel-Hinman, que nous aurions volontiers laissé de côté avec tant d'autres. Il faut reconnaître que la métallurgie de l'or a fait naître depuis quelques années une littérature scientifique du plus haut comique.

Plombage du fer et autres métaux par E. v. Münstermann. (*Ackermann's Gew. Zeit.* ; *Der Metallarbeiter*, XXIV [3], p. 21).

L'objet est nettoyé avec une brosse imbibée de pétrole, puis frotté à sec et plongé dans une cuve doublée de plomb contenant de l'acide nitrique dilué. On le trempe ensuite, après séchage, dans un mélange d'acide sulfurique, d'urine et d'eau et on l'y abandonne jusqu'à ce que toute trace de rouille ait disparu. Dans la troisième phase du procédé, on immerge la pièce dans un mélange d'acide chlorhydrique, d'eau et d'iodure double de mercure et de potassium pour faciliter l'adhérence du métal au plomb ; enfin on trempe dans le plomb fondu.

Pour les objets en fer forgé, la température du bain de plomb doit être d'au moins 470°C. ; mais, pour la fonte, la température doit être encore plus élevée.

Etamage du fer, du laiton, etc., par Claudius, (*Der Metallarbeiter*, XXIV [4], p. 28).

Le laiton poli et le maillechort peuvent être étamés, sans perdre leur brillant, par immersion dans un bain contenant 2 parties d'alun, 2 parties de sel marin et 1 partie de bitartrate de potasse et un peu de chlorure d'étain pour 300 parties d'eau. La solution dissout une trace de métal composant l'objet et la remplace par une mince couche d'étain ; cette réaction est facilitée par le courant électrique qui se développe dans le bain.

Deux autres bains, proposés par l'auteur, ont les compositions suivantes :

A		B	
Bitartrate de potasse	30 parties	Pyrophosphate de soude	60 parties
Chlorure stanneux	3 —	Chlorure stanneux	6 —
Eau	3 000 —	Eau	3 000 —

CHIMIE AGRICOLE

Méthodes pour l'analyse des engrais artificiels, combinées par la commission analytique de l'Association allemande des fabricants d'engrais.

Texte rédigé par **M. de Grueber**, Président de la commission.

(*Chemische industrie*, 1898, p. 250).

I. — Préparation des échantillons.

a) Les échantillons secs de phosphates ou autres engrais artificiels doivent être tamisés et ensuite mélangés.

b) Dans le cas où les engrais sont humides et ne peuvent pas être tamisés, il faut se borner à bien les mélanger à la main.

c) Dans les phosphates bruts et le charbon d'os, il faut déterminer la teneur en eau.

d) Dans les substances dont la teneur en eau change lors de la pulvérisation, il faut doser l'eau dans la substance initiale et dans la substance finement divisée. Le résultat est rapporté à la substance initiale.

II. — Dosage de l'eau

Pour doser l'eau, on pèse 10 grammes de substance que l'on fait sécher à 100° jusqu'à poids constant. Les engrais contenant du gypse doivent être séchés pendant trois heures. Si les engrais renferment des substances volatiles, celles-ci sont dosées séparément et leur poids est soustrait de celui de l'eau trouvée.

III. — Détermination de la portion insoluble

La détermination de la portion insoluble qui, comme celle de l'humidité, ne sert qu'à établir l'identité des échantillons, c'est-à-dire à calculer le poids de la substance pure, est opérée sur 10 grammes de substance.

a) On fait dissoudre dans un acide minéral, on évapore pour rendre la silice insoluble, on filtre, on lave le précipité, on calcine et on pèse.

b) On dissout dans l'eau, on filtre, on lave et on sèche le résidu à 100° jusqu'à poids constant.

IV. — Dosage de l'acide phosphorique

A. — *Acide phosphorique soluble et acide phosphorique total dans les superphosphates.*

Les précipités et les phosphates bruts, les scories Thomas exceptées.— 20 grammes de superphosphate sont introduits dans un flacon de 1 litre de capacité, et contenant 800 centimètres cubes d'eau, et le mélange est agité vigoureusement et d'une manière continue pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, on ajoute de l'eau jusqu'au trait, on agite de nouveau et on filtre. Pour agiter le mélange, il convient d'employer des machines à agiter actionnées à la main ou par un moteur quelconque. Le nombre de tours doit être de 150 par minute. Les solutions de superphosphates doubles doivent être bouillies avec de l'acide azotique avant la précipitation de l'acide phosphorique. Cette opération a pour but de transformer en acide orthophosphorique l'acide pyrophosphorique qu'elles pourraient renfermer. Pour 25 centimètres cubes de la solution de superphosphate, il faut employer 10 centimètres cubes d'acide azotique concentré.

Pour le dosage de l'acide phosphorique dans la farine d'os, le guano de poisson, les engrais de viande et les phosphates bruts, ainsi que pour le dosage de l'acide phosphorique total dans les superphosphates, on dissout 5 grammes de substance dans 50 centimètres cubes d'eau régale ou on fait bouillir pendant une demi-heure dans un mélange de 20 centimètres cubes d'acide azotique de 1,45 de densité et de 50 centimètres cubes d'acide sulfurique de 1,84 de densité. Après refroidissement, on ajoute de l'eau jusqu'à concurrence de 250 centimètres cubes et on filtre.

a) *Méthode au molybdate.* — Préparation des réactifs.

1° *Solution molybdique.* — 100 grammes d'acide molybdique pur sont dissous dans 400 grammes d'ammoniaque de 0,960 de densité (= 10 %), et la solution obtenue est jetée dans 1,500 grammes d'acide azotique de 1,2 de densité. Le mélange est chauffé pendant une heure à 50° et abandonné ensuite à lui-même pendant deux à trois jours dans un endroit modérément chaud, pour permettre aux petites quantités d'acide phosphorique éventuellement contenues dans le réactif de se déposer. Il convient de ne pas chauffer à une température supérieure à 50°, car, à 90°, l'acide molybdique se dépose dans une forte proportion.

2° *Solution magnésienne.* — 550 grammes de chlorure de magnésium et 1050 grammes de chlorure d'ammonium sont dissous dans l'eau, traités par 3 1/2 lit. d'ammoniaque concentrée de 0,91 de densité (= 24 %) et le mélange est additionné d'eau jusqu'à concurrence de 10 litres.

50 centimètres cubes de la solution de superphosphate ou de phosphate brut, si ces engrais ne renferment pas plus de 20 % d'acide phosphorique (50 centimètres cubes de la solution = 1 gramme de substance), ou 25 centimètres cubes (= 0, 95 gr. de substance) dans le cas d'engrais plus riches en acide phosphorique), sont mis à digérer avec 200 centimètres cubes de la solution molybdique au bain-marie

à 50° pendant trois heures ; la solution est complètement refroidie avant de séparer par le filtre le précipité jaune.

Après avoir filtré le liquide clair sur un petit filtre, on lave le précipité par décantation avec un liquide contenant 100 parties de la solution molybdique, 20 parties d'acide azotique de 1,2 de densité et 80 parties d'eau, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne donne plus la réaction de la chaux. Cinq lavages avec 20 centimètres cubes de liquide semblent être suffisants. Pour déceler la présence de la chaux, on traite 1 centimètre cube de l'eau de lavage par l'alcool acidulé par une petite quantité d'acide sulfurique. Le lavage est complet lorsque le mélange ne donne plus de trouble. On peut aussi laver le précipité par une solution d'azotate d'ammoniaque contenant de l'acide azotique — 75 grammes d'azotate d'ammoniaque et 50 centimètres cubes d'acide azotique de 1,20 de densité dissous dans l'eau de manière à former un litre. On lave jusqu'à disparition de la réaction molybdique (coloration brune par le ferrocyanure de potassium).

Le petit filtre contenant une faible quantité de précipité est lavé par le liquide décrit plus haut, l'entonnoir avec le filtre est placé sur le ballon contenant la portion principale du précipité, et lavé avec une quantité aussi petite que possible d'ammoniaque à 10 % chaude, jusqu'à complète dissolution du précipité. On lave ensuite sept à huit fois à l'eau chaude. Si la quantité d'ammoniaque ainsi introduite dans le ballon n'est pas suffisante pour dissoudre le précipité qu'il renferme, on en ajoute juste assez pour effectuer la dissolution. Si la solution n'est pas claire, on filtre sur le petit filtre déjà employé. La solution encore chaude du précipité jaune est neutralisée aussi exactement que possible par l'acide chlorhydrique (le précipité qui se forme à la fin par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique ne doit se dissoudre que lentement), refroidie, précipitée par 20 centimètres cubes de la solution magnésienne ajoutés goutte à goutte et traitée par 25 centimètres cubes d'ammoniaque à 5 %. Après deux heures de repos, on sépare le précipité par le filtre et on lave à l'ammoniaque à 5 % jusqu'à élimination complète du chlore.

Après avoir séché à 100° le précipité de phosphate magnésio-ammoniacal, on le détache du filtre, on l'introduit dans un creuset de platine et on incinère le filtre sur le même creuset. On commence par calciner le précipité à la flamme d'un bon bec Bunsen. Si on se sert d'un creuset Gooch, on fait également sécher le précipité à 100°, on place le creuset dans une enveloppe de platine et on calcine à la flamme du bec Bunsen. Dans les deux cas on chauffe ensuite pendant cinq minutes au chalumeau en ayant soin d'éviter l'accès des gaz réducteurs à l'intérieur du creuset. On calcine jusqu'à poids constant.

b) *Méthode au citrate.* — Préparation de la solution. — 550 grammes d'acide citrique pur et 2,000 grammes d'ammoniaque de 0,91 de densité (= 24 %) sont dissous dans l'eau de manière à former 5 litres. La solution est filtrée avant d'être employée.

Pour doser l'acide phosphorique, 50 ou 25 centimètres cubes de la solution d'engrais (= 1 gramme ou 0,95 gr. de substance), suivant que l'engrais renferme moins de 20 % ou plus de 20 % P^2O^5, sont traités par 50 centimètres cubes de la solution de citrate et 25 centimètres cubes de la solution magnésienne, le mélange est bien remué ou agité pendant une demi-heure dans une fiole Erlenmeyer et filtré au bout d'une heure. Les 25 centimètres cubes de la solution magnésienne doivent être ajoutés goutte à goutte au milieu du liquide pour empêcher le précipité de se déposer sur les parois. Le précipité de phosphate magnésio-ammoniacal est traité ensuite exactement comme il a été décrit dans la méthode au molybdate.

c) *Méthode à l'urane.* — Bien que surannée, cette méthode, exécutée avec soin, donne des résultats rapides et sûrs, notamment dans le cas de superphosphates contenant peu de fer et d'alumine, et peut par conséquent rendre service dans l'analyse technique. 50 centimètres cubes de la solution de phosphate (= 1 gramme de substance) sont traités dans un gobelet par 12,5 c. c. d'acétate d'ammoniaque en solution acide. Après dépôt, la solution est filtrée dans un ballon de 400 à 500 centimètres cubes de capacité, et le précipité est lavé à l'eau chaude jusqu'à réaction neutre. La portion filtrée et les eaux de lavage réunies sont bouillies avec une solution d'acétate ou d'azotate d'urane, dont le titre est connu. On cesse d'ajouter la solution uranique lorsque, dans un essai prélevé, la présence de la solution d'urane non décomposée peut être décelée par le ferrocyanure de potassium. D'après la quantité de solution uranique employée, on calcule la teneur en acide phosphorique de la substance. Le précipité avec son filtre est calciné et pesé. La moitié de son poids représente P^2O^5 et doit être ajoutée au nombre obtenu par le titrage.

Préparation des solutions. — Solution uranique. — 500 grammes d'acétate ou d'azotate d'urane chimiquement pur sont dissous dans 13 à 14 litres d'eau et la solution obtenue est additionnée de 100 centimètres cubes d'acide azotique de 1,2 de densité. Le titre de cette solution est établi sur une solution de phosphate acide de chaux dont la teneur en P^2O^5, dans 50 centimètres cubes, est déterminée gravimétriquement. On peut aussi se servir d'une solution de superphosphate exempte de fer.

On prépare la solution de phosphate acide de chaux en faisant digérer 5,5 gr. de phosphate tricalcique sec avec de l'acide sulfurique étendu, ajoutant de l'eau jusqu'à concurrence de 1 litre et filtrant.

Solution d'acétate d'ammoniaque. — 100 grammes d'acétate d'ammoniaque chimiquement pur sont dissous dans 900 centimètres cubes d'eau et la solution est additionnée d'acide acétique glacial jusqu'à concurrence de 1 litre.

Solution de ferrocyanure de potassium. — 0,5 gr. de ferrocyanure de potassium chimiquement pur et réduit en poudre fine sont dissous dans 40 centimètres cubes environ d'eau. Cette solution doit être préparée au moment de s'en servir.

B. — *Acide phosphorique soluble dans les citrates.*

a) *Méthode Wagner.* — 5 grammes de superphosphate ou de précipité sont broyés avec une solution étendue de citrate, le mélange est introduit dans une fiole jaugée de 500 centimètres cubes de capacité et

la fiole est remplie de la solution de citrate jusqu'au trait marquant 500 centimètres cubes. On abandonne le tout à lui-même à la température ordinaire pendant dix-huit heures en agitant fréquemment, et on filtre. A 50 centimètres cubes de la portion filtrée, on ajoute de la solution molybdique dans la proportion de 1 centimètre cube pour chaque milligramme P^2O^5 en présence et on traite le mélange par le quart de son volume d'une solution concentrée d'azotate d'ammoniaque. Après avoir chauffé au bain-marie à 50° pendant vingt minutes environ et laissé refroidir, on filtre, on lave le précipité par une solution étendue d'azotate d'ammoniaque, on perce le filtre, et au moyen d'une solution ammoniacale à 2,5 °/₀, on transvase le précipité dans le gobelet dont on s'est servi pour précipiter la solution d'acide phosphorique. On lave bien le filtre par la même solution et on ajoute au liquide contenu dans le gobelet goutte à goutte 20 centimètres cubes de mélange magnésien en remuant constamment. Au bout d'une heure, on filtre, on lave le précipité à l'ammoniaque à 2,5 °/₀, on fait sécher et on calcine.

Préparation des solutions à employer :

1° Solution concentrée de citrate. — 150 grammes d'acide citrique sont introduits dans une fiole de 1 litre, dissous dans l'eau et neutralisés par l'ammoniaque. A la solution étendue, on ajoute encore 10 grammes d'acide citrique et de l'eau jusqu'au trait.

2° Solution étendue de citrate. — 1 volume de la solution concentrée de citrate est étendu de 4 volumes d'eau.

3° Solution concentrée d'azotate d'ammoniaque. — 750 grammes d'azotate d'ammoniaque sont dissous dans l'eau de manière à former 1 litre.

4° Solution molybdique. — 150 grammes de molybdate d'ammoniaque sont dissous dans l'eau de manière à former 1 litre, et la solution obtenue est mélangée avec 1 litre d'acide azotique de 1,2 de densité.

5° Mélange magnésien. — 100 grammes de chlorure de magnésium pur et cristallisé et 140 grammes de chlorure d'ammonium sont dissous dans 1.300 centimètres cubes d'eau et la solution est additionnée de 700 centimètres cubes d'ammoniaque à 8 °/₀.

b) *Méthode belge, suivant Petermann.* — *Quantités à employer.* — 1 gramme de substance, pour les superphosphates et les précipités contenant plus de 20 °/₀ P^2O^5 ; 2 grammes pour les superphosphates renfermant 10 à 20 °/₀ P^2O^5 ; 4 grammes pour les superphosphates à moins de 10 °/₀ P^2O^5 et pour les engrais composés.

Traitement. — La pesée est d'abord introduite dans un mortier de verre et broyée à sec. On ajoute ensuite quelques gouttes d'eau et on triture de nouveau jusqu'à ce que la substance se soit finement divisée. On répète trois fois cette opération, en décantant le liquide sur un filtre et recueillant la portion filtrée dans un ballon de 250 centimètres cubes. On lave le précipité sur le filtre jusqu'à ce que le volume du liquide dans le ballon s'élève à 200 centimètres cubes environ et on ajoute de l'eau jusqu'au trait.

Le filtre contenant le résidu insoluble est introduit dans un ballon de 250 centimètres cubes contenant 100 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque alcalin (solution Petermann). On abandonne le mélange à lui-même pendant quinze heures en agitant de temps à autre, et on fait ensuite digérer au bain-marie à 40° pendant une heure en comptant à partir du moment où le thermomètre du bain-marie marque cette température.

Précipitation. Après avoir laissé refroidir la solution, on y ajoute de l'eau jusqu'à concurrence de 250 centimètres cubes, on filtre et on mélange 50 centimètres cubes de cette solution avec 50 centimètres cubes de la solution aqueuse obtenue en premier lieu (si cette dernière solution s'est troublée, on fait disparaître le trouble par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique). La somme de P^2O^5 soluble à l'eau et soluble au citrate est déterminée soit par la méthode au molybdate, soit par celle au citrate.

Préparation de la solution Petermann. — 500 grammes d'acide citrique sont traités dans l'ammoniaque de 0,91 de densité jusqu'à réaction neutre (il faut environ 700 centimètres cubes d'ammoniaque). La solution obtenue est étendue d'eau de manière à posséder la densité de 1,09 à 15°, additionnée de 50 centimètres cubes d'ammoniaque de 0,91 de densité par litre et filtrée après quarante-huit heures de repos.

C. — *Acide phosphorique libre.*

De l'extrait aqueux de superphosphate obtenu comme il vient d'être décrit, on prélève une portion représentant 1 gramme de substance, on l'étend d'eau jusqu'à concurrence de 100 centimètres cubes et on la traite par deux à trois gouttes d'orangé de méthyle ou solution aqueuse (1 °/₀). On titre ensuite avec une lessive de soude jusqu'à ce que la coloration rouge ait disparu pour faire place à une coloration jaune. Pour établir le titre de la lessive de soude, on se sert d'une solution d'acide phosphorique pur dont on connaît la teneur exacte en P^2O^5 et que l'on titre avec la lessive de soude (et non inversement) en employant l'orangé de méthyle comme indicateur. Si la matière colorante est de bonne qualité, le changement de coloration est très net et se produit dès que la totalité de l'acide phosphorique a été transformé en sel primaire, suivant l'équation :

$$H^3PO^4 + NaHO = NaH^2PO^4 + H^2O$$

V. — Analyse de la farine de scorie Thomas.

A. — *Dosage de l'acide phosphorique total.*

a) *Méthode à l'acide chlorhydrique.* — 10 grammes de farine Thomas broyés et tamisés au tamis n° 60 (s'il reste un résidu de fer, on en tiendra compte dans le calcul final) sont introduits dans une fiole jaugée de 500 centimètres cubes, traités par 80 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et la solution est évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Après avoir ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la solution, on laisse refroidir et on ajoute de l'eau jusqu'au trait. A 50 centi-

mètres cubes de la solution filtrée, on ajoute 100 centimètres cubes de citrate ammoniacal suivant Maercker (1,500 grammes d'acide citrique, 5 000 centimètres cubes d'ammoniaque à 24 %, eau jusqu'à concurrence de 15 litres), on précipite par 25 centimètres cubes de mélange magnésien, on agite pendant une demi-heure, on filtre après deux heures de repos et on traite la solution filtrée comme il a été décrit dans le dosage de l'acide phosphorique soluble à l'eau.

b) *Méthode à l'acide sulfurique.* — 10 grammes de farine Thomas sont traités par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 2), et le mélange est bien agité. Après addition de 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, le mélange est chauffé, d'abord à l'ébullition, ensuite à l'ébullition douce, jusqu'à ce que la masse soit devenue épaisse. On ajoute alors de l'eau jusqu'à concurrence de 500 centimètres cubes et, dans la solution filtrée, on dose l'acide phosphorique soit par la méthode au citrate, soit par la méthode au molybdate.

B. — *Dosage de l'acide phosphorique soluble au citrate* (suivant P. Wagner).

a) *Préparation des solutions.* — 1° *Solution concentrée de citrate d'ammoniaque.* — Cette solution doit renfermer exactement au litre : acide citrique pur et cristallisé, 150 grammes; azote ammoniacal, 23 grammes, soit 27,93 gr. AzH^3.

A titre d'exemple, voici comment nous avons préparé 10 litres de cette solution.

1,500 grammes d'acide citrique ont été dissous dans 2 litres d'eau et 3 500 centimètres cubes d'ammoniaque à 8 %. La solution refroidie a été étendue d'eau exactement jusqu'à concurrence de 8 litres. 25 centimètres cubes de cette solution ont été étendus d'eau de manière à former 250 centimètres cubes, et 25 centimètres cubes de cette solution étendue ont eté traités par 3 grammes de magnésie calcinée et 200 centimètres cubes d'eau, et le mélange a été soumis à la distillation, la portion distillée étant recueillie dans 40 centimètres cubes d'acide sulfurique demi-normal. L'azote ammoniacal trouvé correspondait à 20 centimètres cubes de soude $\frac{n}{4}$. Par conséquent, les 8 litres de la solution de citrate renfermaient $\frac{20 \times 0,0035}{2,5} \times 8\,000 = 224$ grammes d'azote ammoniacal. Pour préparer, avec 8 litres de cette solution renfermant 1 500 grammes d'acide citrique et 224 d'azote d'ammoniacal, 10 litres d'une solution devant renfermer 1 500 grammes d'acide citrique et 230 grammes d'ammoniaque, il fallait donc ajouter à la solution de citrate 2 litres d'eau contenant 230 — 224 = 6 grammes d'azote ammoniacal, soit 7,3 gr. d'ammoniaque = 91 grammes d'ammoniaque à 8 % = 94 centimètres cubes d'ammoniaque de 0,967 de densité.

2° *Solution étendue de citrate d'ammoniaque.* — 2 volumes de la solution concentrée ci-dessus sont étendus de 3 volumes d'eau.

3° *Solution molybdique.* — Cette solution peut être préparée de deux manières :

α) 125 grammes d'acide molybdique sont placés dans une fiole de 1 litre, mélangés avec 100 centimètres cubes d'eau et dissous dans 300 centimètres cubes environ d'ammoniaque à 8 %. La solution est additionnée de 400 grammes d'azotate d'ammoniaque, la fiole est remplie d'eau jusqu'au trait et le liquide est versé dans 1 litre d'acide azotique de 1,19 de densité. Le mélange est abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures à 35° environ, et filtré au bout de ce temps.

β) 150 grammes de molybdate d'ammoniaque sont placés dans une fiole de 1 litre et dissous dans l'eau. La solution est traitée par 400 grammes d'azotate d'ammoniaque, additionnée d'eau jusqu'à concurrence de 1 litre et versée dans 1 litre d'acide azotique de 1,19 de densité. Après vingt-quatre heures de repos à 35°, le liquide est filtré.

4° *Mélange magnésien.* — 110 grammes de chlorure de magnésium pur et cristallisé et 140 grammes de chlorure d'ammonium sont traités par 700 centimètres cubes d'ammoniaque à 8 % et 1 300 centimètres cubes d'eau. Au bout de quelques jours la solution est filtrée.

d) *Méthode de dosage.* — 5 grammes de farine Thomas (non broyée et non tamisée (c'est-à-dire, telle qu'elle est fournie par le commerce) sont placés dans une fiole de 500 centimètres cubes, et celle-ci est remplie jusqu'au trait de la solution étendue de citrate d'ammoniaque, à la température de 17°,5. La fiole est bouchée par un bouchon de caoutchouc et agitée pendant trente minutes dans un appareil rotatoire faisant 30 à 40 révolutions par minute. Le mélange est aussitôt filtrée.

50 centimètres cubes de cette solution filtrée sont introduits dans un gobelet, traités par 100 centimètres cubes de la solution molybdique, le gobelet est placé pendant dix à quinze minutes au bain-marie chauffé de 80 à 95°. Après avoir laissé refroidir à la température ordinaire, on filtre, on lave le précipité jaune par une solution d'acide azotique à 1 % et on le fait dissoudre à froid dans 100 centimètres cubes d'ammoniaque aqueuse à 2 %. A la solution ammoniacale, on ajoute goutte à goutte et en remuant constamment 15 centimètres cubes de mélange magnésien, on couvre le gobelet d'une plaque de verre et abandonne le mélange à lui-même pendant deux heures.

Au bout de ce temps, on recueille le précipité sur un filtre, dont la teneur en cendre est connue, on lave à l'ammoniaque à 2 %, on fait sécher, on calcine à la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à incinération complète du filtre (trente à quarante minutes) et ensuite pendant deux minutes au four Rössler, on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse.

Remarques sur la méthode précédente. — 1° Il va de soi que la solution de citrate doit renfermer *aussi exactement que possible* les quantités indiquées plus haut d'acide citrique pur et d'ammoniaque.

Tout changement de la teneur en acide citrique ou ammoniaque de la solution a pour conséquence un changement considérable dans la quantité d'acide phosphorique précipité.

2° La solution de citrate à employer doit avoir une température aussi voisine que possible de 17°,5. Les variations de température entraînent à de grandes erreurs. Pour cette raison, l'appareil rotatoire doit être placé dans une pièce dont la température est telle que, pendant la marche, la température de la solution de citrate ne subisse pas de variation appréciable.

3° L'expérience a montré que l'appareil rotatoire ne saurait aucunement être remplacé par un appareil agitateur. Les appareils agitateurs diffèrent beaucoup au point de vue de leur construction et de leur force, et des différences appréciables peuvent être introduites de ce fait dans les résultats de l'analyse.

On se sert de l'appareil rotatoire fabriqué par la maison Ehrhardt et Metzger à Darmstadt qui est construit en métal et actionné par un petit moteur à air chaud, ou encore d'un appareil rotatoire actionné par un mouvement d'horlogerie et fabriqué par la maison F. A. Beyes à Hildesheim.

4° L'appareil rotatoire ne doit pas faire plus de 40 et moins de 30 révolutions par minute, et la durée de l'opération doit être exactement d'une demi-heure. Au bout de ce temps, il faut filtrer sans tarder, pour éviter une erreur dans un sens ou dans l'autre.

5° La filtration doit être autant que possible accélérée. Si, au début, la portion filtrée est trouble, il faut la remettre sur le filtre, jusqu'à ce que le liquide filtré soit parfaitement limpide. D'autre part, il faut éviter de prolonger la durée de la filtration.

6° De récentes recherches ont démontré que la précipitation directe de l'acide phosphorique dans la solution de citrate par le mélange magnésien donne de bons résultats, mais une fois préparée, la solution ne peut pas être gardée pendant longtemps et doit être précipitée tout au plus deux heures après sa préparation.

7° Pour précipiter l'acide phosphorique, il ne faut se servir que de la solution molybdique indiquée plus haut et contenant de l'azotate d'ammoniaque.

7° Si le gobelet contenant le mélange de solutions de phosphate et de molybdate plonge entièrement dans le bain-marie, cinq minutes de digestion suffisent pour précipiter la totalité de l'acide phosphorique. Généralement dix à quinze minutes de digestion donnent les meilleurs résultats. Si on prolonge la digestion au-delà de cinquante minutes, le précipité se souille de silice, et le résultat est entaché d'erreur.

Il importe que le précipité jaune se dissolve immédiatement et *complètement* dans l'ammoniaque à 2 °/₀ (non chauffée). Si la solution ne devient limpide qu'au bout de quelque temps, le travail entier est à rejeter.

C. — *Détermination de la teneur en farine fine.*

50 grammes de farine Thomas sont passés sur un tamis n° 100 (fabriqué par Amandus Kahl, à Hambourg), pendant quinze minutes.

VI. — Dosage du potassium

A. — *Dans les sels de potassium concentrés.*

a) *Chlorure de potassium* : 1° *Dosage du chlorure de potassium.* — 7,6405 gr. de substance finement broyée sont dissous dans l'eau de manière à former 500 centimètres cubes. Si les sels renferment plus de 0,5 °/₀ d'acide sulfurique (SO^3), il est nécessaire de transformer préalablement les sulfates en chlorures au moyen de chlorure de baryum. 20 centimètres cubes (= 0,3056 gr. de substance) de la solution ou de la portion filtrée sont additionnés de 5 centimètres cubes d'une solution de chlorure de platine et évaporés au bain-marie, dans une capsule plate de 10 centimètres environ de diamètre, jusqu'à ce que la masse sirupeuse se prenne rapidement par le refroidissement en cristaux fins. Le résidu est broyé finement dans un mortier de verre, repris par 20 centimètres cubes d'alcool, et transporté sur un filtre préalablement séché à la température de 120 à 130°, pesé encore chaud et humecté avec une petite quantité d'alcool. La filtration peut être accélérée par une aspiration modérée. Le lavage du chloroplatinate de potassium peut être effectué facilement sur le filtre même. Le filtre contenant le précipité est pressé entre quelques feuilles de papier à filtrer, séché à la température de 120 à 130° jusqu'à poids constant et pesé encore chaud; 1 milligramme de chloroplatinate de potassium représente 0,1 °/₀ de chlorure de potassium.

2° *Dosage du chlorure de sodium.* — 12,5 gr. de substance sont additionnés d'une petite quantité de carbonate de potasse (pour transformer les composés de calcium et de magnésium en carbonates), introduits dans une fiole jaugée de 250 centimètres cubes, dissous à l'ébullition dans 25 centimètres cubes d'eau, et la fiole est remplie jusqu'au trait d'alcool absolu. 100 centimètres cubes de la solution filtrée (représentant 5 grammes de substance) sont additionnés de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré (pour transformer le carbonate de potasse en chlorure de potassium) et évaporés à siccité dans une capsule de porcelaine ou de platine. Le résidu est faiblement calciné et pesé. Dans le mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, le premier est dosé comme il a été décrit plus haut, et le second par différence, ou bien déterminé par titrage du mélange avec une solution décinormale d'azotate d'argent (voir *Appendice*).

3° *Dosage du chlorure de magnésium.* — 25 grammes de substance sont dissous dans une fiole jaugée de 500 centimètres cubes, la solution est additionnée de 10 centimètres cubes de potasse normale et d'eau jusqu'à concurrence de 500 centimètres cubes. 50 centimètres cubes de la solution filtrée sont titrés avec une solution décinormale d'acide sulfurique. La présence de composés de calcium dans la solution n'exerce pas d'influence sur le résultat.

b) *Dosage du sulfate de potasse dans le sulfate de potasse et le sulfate double de potasse et de magnésie.* — 8,9235 gr. de substance finement broyés sont dissous à l'ébullition dans 350 centimètres cubes environ d'eau additionnée de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On précipite l'acide sulfurique en ajoutant à la solution bouillante goutte à goutte, au moyen d'une burette, une solution de chlorure de baryum. L'opération est terminée, lorsqu'un petit cristal de chlorure de baryum ne produit plus de trouble dans la solution filtrée. L'excès éventuel de chlorure de baryum doit être éliminé au moyen d'acide sulfurique. Après refroidissement, on ajoute de l'eau à la solution de manière à avoir 500 centimètres cubes, on filtre et on traite 20 centimètres cubes de la solution filtrée (représentant

0,357 gr. de substance) comme à l'ordinaire par 5 centimètres cubes de chlorure de platine. 1 milligramme K^2PtCl^6 correspond à 0,1 % K^2SO^4. Si on a affaire au sulfate de potasse, le résultat obtenu doit être augmenté de 0,3 %, tandis que, pour le sulfate double de potasse et de magnésie, aucune correction n'est nécessaire.

c) *Dosage du chlorure de potassium et du sulfate de potasse dans les sels calcinés.* — 15,281 gr. de substance (pour le chlorure de potassium) ou 17,847 gr. de substance (pour le sulfate de potasse) sont dissous dans l'eau additionnée de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, la solution est étendue d'eau de manière à avoir 500 centimètres cubes, filtrée, et 250 centimètres cubes de la portion filtrée (représentant 7,6405 gr. ou 8,9235 gr. de substance) sont traités comme il a été indiqué en b).

B. — *Dosage du sulfate de magnésie dans la kieserite.*

10 grammes de kieserite finement pulvérisée sont introduits dans une fiole de 500 centimètres cubes remplie aux deux tiers environ d'eau, et le mélange est porté à l'ébullition pendant une heure. Après refroidissement, la solution est traitée par 50 à 60 centimètres cubes de lessive de potasse double-normale et par 20 centimètres cubes d'une solution (1 : 10) d'oxalate neutre de potasse, additionnée d'eau jusqu'à concurrence de 500 centimètres cubes, et filtrée après un quart d'heure de repos. La solution est ensuite titrée, avec une solution décinormale d'acide sulfurique. Le résultat obtenu doit être augmenté de 0,2 %.

C. — *Méthodes pour l'analyse des sels de potasse bruts* (*carnalite, kaïnite, sylvinite et bergkieserite*).

a) *Préparation des échantillons.* — Un échantillon de 500 grammes au moins doit être réduit en une poudre fine dans un moulin ou dans un mortier, pour éviter les différences dues à une pulvérisation insuffisante de la substance.

b) *Dosage du potassium par précipitation.* — 37,50 gr. de kaïnite ou de sylvinite ou 30,56 gr. de carnalite ou de bergkieserite sont dissous à l'ébullition dans 350 centimètres cubes environ d'eau additionnée de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, et, après refroidissement, la solution est étendue d'eau jusqu'à concurrence de 500 centimètres cubes. 50 centimètres cubes de la solution filtrée sont précipités, dans un ballon de 2000 centimètres cubes, par une solution de chlorure de baryum, et 20 centimètres cubes = 0,3570 gr. ou 0,3056 gr. de substance sont évaporés avec 5 centimètres cubes de la solution de chlorure de platine et le résidu est traité comme il a été décrit plus haut.

c) *Analyse complète des sels bruts de potassium.* — On fait dissoudre 100 grammes de substance à l'ébullition dans 500 centimètres cubes environ d'eau, on filtre, on lave le filtre et on ajoute à la portion filtrée de l'eau jusqu'à concurrence de 1 litre. On emploie une portion du liquide pour le dosage gravimétrique de l'acide sulfurique par la méthode usuelle, et dans une autre portion on dose le calcium et le magnésium. Pour doser les chlorures alcalins, on acidule par l'acide chlorhydrique et on porte à l'ébullition 100 centimètres cubes de la solution (= 10 grammes de substance), dans un ballon de 500 centimètres cubes, et on précipite la totalité de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum sans toutefois employer un excès de celui-ci. Après avoir ajouté de l'eau jusqu'à concurrence de 500 centimètres cubes, on filtre, on évapore 50 centimètres cubes de la portion filtrée (= 1 gramme de substance) à siccité, pour éliminer l'acide chlorhydrique, et on décompose le chlorure de magnésium par calcination avec de l'acide oxalique. Après la calcination, on humecte le résidu avec une solution de carbonate d'ammoniaque pour transformer en carbonate la chaux-vive formée. Les chlorures alcalins, débarrassés complètement de la chaux et de la magésie, sont pesés, et le chlorure de potassium est déterminé au moyen de 10 centimètres cubes de chlorure de platine. Le chlorure de sodium est déterminé par différence. Pour la kaïnite et la sylvinite, on effectue le calcul des résultats analytiques en soustrayant de l'acide sulfurique total en solution l'acide sulfurique combiné à la chaux. Le restant de l'acide sulfurique est divisé en deux parts pour calculer les quantités respectives de sulfate, de magnésie et de sulfate de potasse suivant les rapports moléculaires qui existent entre ces sels dans la kaïnite et la schönite. S'il reste un excédent de potassium qui, d'après ce calcul, ne peut pas être combiné à l'acide sulfurique, cet excédent existe à l'état de chlorure de potassium. La magnésie non combinée à l'acide sulfurique doit également être comptée en chlorure de magnésium. Ce calcul indique donc, d'une part, les quantités de potassium qui existent à l'état de kaïnite K^2SO^4, $MgSO^4$, $MgCl^2 + 6H^2O$ et de schönite K^2SO^4, $MgSO^4 + 6H^2O$, d'autre part, la quantité de potassium qui existe à l'état de chlorure de potassium. Le sodium est calculé en chlorure de sodium.

Dans la carnalite et la bergkieserite, la chaux est calculée en sulfate de chaux, et l'acide sulfurique non combiné à la chaux est attribué à la magnésie. La magnésie non combinée à l'acide sulfurique est calculée en chlorure de magnésium.

D. — *Dosage de l'eau.*

Pour doser l'eau dans le chlorure et les autres sels concentrés, on chauffe un échantillon de 10 grammes dans un creuset de platine couvert, sur une petite flamme pendant dix minutes au rouge sombre. Pour éviter la décomposition du chlorure de magnésium dans les sels engrais qui en contiennent une forte proportion, l'échantillon doit être recouvert dans le creuset d'une couche de chaux vive bien calcinée, ou bien la perte de chlore est déterminée par titrage avant et après la calcination en tenant compte de l'oxygène fixé.

Appendice

1° *Préparation de la solution de chlorure de platine.* — Pour récupérer le platine contenu dans les liqueurs alcooliques résultant du dosage du potassium, et dans les précipités de chloroplatinate de potassium, on étend la liqueur alcoolique du tiers de son volume d'eau, on chauffe au bain-marie à l'ébullition, on ajoute du carbonate de potasse et on introduit dans le liquide en réduction le chloroplatinate de potassium par petites portions. On continue de chauffer au bain-marie jusqu'à ce que le

liquide alcalin qui couvre le dépôt de platine soit devenu complètement limpide. Le dépôt est purifié par ébullition avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau, séché au bain-marie et calciné pour détruire les matières organiques. Il convient ensuite de faire bouillir le platine avec de l'acide azotique pur, de jeter le liquide et de dissoudre le platine à chaud dans quatre fois son poids d'acide chlorhydrique pur et concentré auquel on ajoute par petites portions de l'acide azotique dans la proportion de 1 partie AzO^3H pour 1 partie HCl. Le chlorure de platine qui se prend par le refroidissement en un gâteau cristallin est repris par l'eau et, après filtration, la solution est étendue d'eau de manière à ce que 10 centimètres cubes renferment exactement 1 gramme de platine. Il faut surtout faire attention à ce que le chlorure soit exempt de chlorure platineux et de composés oxygénés d'azote. Le chlorure platineux est transformé en chlorure platinique au moyen d'acide chlorhydrique concentré et d'acide azotique. Les composés oxygénés de l'azote sont éliminés par évaporation avec addition alternante d'acide chlorhydrique et d'eau. Si on traite des résidus de platine en feuilles, il faut avoir le soin d'éliminer l'iridium en précipitant la solution par le chlorure d'ammonium et réduisant ultérieurement. Pour vérifier la pureté de la solution de chlorure de platine, on se servira de chlorure de potassium chimiquement pur.

2° *Préparation de la solution de chlorure de baryum.* — 122 grammes de chlorure de baryum pur et cristallisé sont dissous dans l'eau additionnée de 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, de manière à former 1 litre.

3° *Alcool.* — Pour laver le chloroplatinate de potassium, il faut employer de l'alcool à 96 $^0/_0$ au moins.

4° *Filtres.*— Les filtres suédois Munkell IF conviennent le mieux pour la filtration du chloroplatinate de potassium.

E. — *Superphosphates potassiques.*

20 grammes de substance sont bouillis deux fois avec 150 centimètres cubes, le tout est additionné d'eau jusqu'à concurrence de 1 000 centimètres cubes et filtré. 200 centimètres cubes de la portion filtrée sont portés à l'ébullition et traités par la solution de chlorure de baryum tant qu'il se forme un précipité et le mélange est finalement additionné d'eau de baryte jusqu'à réaction fortement alcaline. Au mélange refroidi, on ajoute de l'eau jusqu'à concurrence de 400 centimètres cubes, on agite et on filtre. 200 centimètres cubes de la portion filtrée sont portés à l'ébullition et traités par le carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

Le mélange refroidi est étendu d'eau de manière à former 400 centimètres cubes ; 200 centimètres cubes de la portion filtrée sont évaporés à siccité dans une capsule de platine et le résidu, préalablement chauffé de 130 à 150° jusqu'à complète volatilisation des sels d'ammonium, est faiblement calciné.

Le résidu est repris par l'eau, filtré et lavé. La portion filtrée et les eaux de lavage sont faiblement acidulées par l'acide chlorhydrique, le liquide est évaporé à 50 centimètres cubes environ dans une capsule de porcelaine et traité par 10 centimètres cubes de la solution de chlorure de platine. La marche ultérieure de l'analyse est celle indiquée en A (1°).

F. — *Engrais organiques à base de potasse.*

10 grammes de substance sont incinérés dans une capsule de platine, la cendre est transvasée, au moyen de 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de quelques gouttes d'acide azotique, dans un ballon jaugé de 5 000 centimètres cubes et le liquide est soumis à l'ébullition pendant une demi-heure. Après refroidissement, on étend d'environ 2 000 centimètres cubes d'eau, on précipite par le chlorure de baryum, on ajoute de l'eau jusqu'au trait et on filtre. 50 centimètres cubes de la solution filtrée sont neutralisés par l'ammoniaque et traités par le carbonate d'ammoniaque. On fait bouillir, on filtre et on lave trois fois le filtre à l'eau chaude. On évapore la portion filtrée dans une capsule de platine et on élimine les sels d'ammonium par calcination ménagée. On reprend le résidu par l'eau chaude et on filtre quantitativement sur un petit filtre en recueillant la portion filtrée dans une capsule de platine. La magnésie reste sur le filtre. On acidule la portion filtrée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on traite par 100 centimètres cubes de solution de chlorure de platine (10 centimètres cubes = 1 gramme Pt) et on procède ultérieurement comme il a été décrit plus haut.

VII. — Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les engrais

Méthode E. Glaser modifiée par R. Jones.

10 grammes de substance sont dissous dans 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et la solution est additionnée d'eau jusqu'à concurrence de 500 centimètres cubes. 50 centimètres cubes de cette solution = 1 gramme de substance sont évaporés à moitié dans un verre de bohême, traités encore chauds par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique — 1 partie H^2SO^4 concentré pour 5 parties d'eau — le mélange est remué, additionné de 150 centimètres cubes d'alcool absolu, remué de nouveau et abandonné à lui-même pendant trois heures au moins. Le sulfate de chaux est recueilli sur un filtre et lavé à l'alcool absolu. La portion filtrée est recueillie dans une fiole conique de 400 à 500 centimètres cubes de capacité. Le lavage est fini, lorsque dix gouttes de la portion filtrée, étendues de leur volume d'eau et traitées par une goutte d'une solution d'orangé de méthyle, ne donnent plus de coloration rouge. Le lavage peut être accéléré au moyen d'une petite trompe à eau.

Le contenu de la fiole est soumis à la distillation pour éliminer l'alcool. Le résidu est transvasé dans un verre de Bohême, oxydé par l'acide chlorhydrique contenant du brome (s'il renferme des substances organiques), faiblement sursaturé d'ammoniaque et chauffé jusqu'à complète élimination de l'ammo-

niaque en excès. Cette dernière opération est très importante, vu que, en présence d'ammoniaque, le précipité de phosphate ferrique retient de la magnésie. Le précipité est recueilli sur un filtre et on rince le verre à l'eau froide pour retirer les traces de précipité qui adhèrent aux parois. On lave quatre fois à l'eau bouillante que l'on verse sur le filtre de manière à ne pas remuer le filtre. On obtient ainsi des portions filtrées limpides. Pour marcher en toute sécurité, on peut, comme le propose Frésénius, ajouter à l'eau bouillante un peu d'azotate d'ammoniaque qui, bien entendu, ne doit pas être acide. On calcine le résidu et l'on pèse. On admet que ce précipité est formé par le phosphate de fer et le phosphate d'alumine et que la somme des poids de l'oxyde de fer et de l'alumine est égale à la moitié du poids du précipité.

Si l'on veut peser le sulfate de chaux, on place celui-ci encore humide dans une capsule de platine, on met le filtre par-dessus, on fait brûler l'alcool et on calcine modérément jusqu'à poids constant. Le sulfate de chaux calciné n'est pas assez hygroscopique pour rendre difficile l'opération en capsule ouverte.

La méthode originelle de Glaser, qui est très simple et qui consiste à ajouter directement de l'eau à la solution de phosphate, jusqu'à concurrence de 500 centimètres cubes, sans évaporer préalablement la solution de phosphate et laver le sulfate de chaux, donne également des résultats assez satisfaisants, et la modification apportée à cette méthode par Jones n'est employée que dans le cas de litige.

Comme, dans la plupart des cas, il importe de connaître séparément le poids de l'oxyde de fer et celui de l'alumine, on peut doser le fer en réduisant l'oxyde ferrique en solution acide par l'hydrogène naissant et titrant par le permanganate de potasse. On calcule le résultat obtenu en phosphate ferrique et on soustrait le nombre obtenu du poids total des phosphates de sesquioxydes réunis. Ce dosage de fer peut être effectué soit par la méthode bien connue de Frésénius, soit par la récente méthode de Max Kauffe que nous allons décrire brièvement. Cette méthode peut aussi être employée pour le dosage de petites quantités de fer dans les phosphates et superphosphates et donne des résultats extrêmement satisfaisants.

Réactifs nécessaires : 1° *Solution de permanganate de potasse.* — On peut utiliser la solution demi-normale de permanganate de potasse qu'on a presque toujours dans les laboratoires et que l'on étend d'eau de manière à avoir une solution décinormale. Si on a à faire de nombreux dosages de fer, on prépare une solution spéciale en faisant dissoudre 3 grammes de permanganate de potasse dans 1 litre d'eau. En faisant dissoudre le permanganate à l'ébullition, ajoutant, après refroidissement, la quantité d'eau nécessaire pour former 1 litre, filtrant sur de l'amiante et conservant la solution à l'obscurité, le titre reste inaltéré pendant des années. Le titre de la solution contenant 3 grammes de permanganate de potasse par litre est tel que chaque centimètre cube correspond à environ 0,0005 gr. Fe.

2° *Sulfate de manganèse en solution acide.* — 100 grammes de sulfate de manganèse cristallisé sont dissous dans 1300 centimètres cubes d'eau, et la solution est additionnée de 200 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré de 1,84 de densité.

3° *Solution de chlorure mercurique.* — Solution saturée à froid.

4° *Solution étendue de chlorure stanneux.* — Se prépare soit en faisant dissoudre le sel du commerce dans de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, soit en faisant dissoudre quelques grammes d'étain dans l'acide chlorhydrique et étendant convenablement d'eau.

Mode opératoire. — La substance, en quantité suffisante pour plusieurs analyses, est dissoute à chaud dans de l'acide chlorhydrique en faible excès. Pour détruire les matières organiques, on traite la solution à trois reprises par le permanganate de potasse en solution concentrée et on chasse le chlore par ébullition. S'il se précipite une petite quantité de bioxyde de manganèse, on la fait dissoudre par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir, on étend d'eau de manière à avoir un volume déterminé, et on prend pour le dosage du fer une portion de cette solution (50 à 200 centimètres cubes). On introduit le liquide dans un grand verre de Bohême de 1 litre et demi à 2 litres de capacité, et on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition. On ajoute alors (de préférence, au moyen d'une burette) par petites quantités une solution de chlorure stanneux, jusqu'à complète réduction de l'oxyde ferrique et décoloration du liquide. Avec quelque expérience on arrive facilement à déterminer ce point. Il faut avoir un léger excès de chlorure stanneux, mais il est absolument nécessaire d'éviter d'ajouter un grand excès, car il se forme plus tard un épais précipité qui empêche d'observer le changement de coloration dans le titrage subséquent. Pour rendre inoffensif le petit excès de chlorure stanneux, on ajoute au liquide 50 centimètres cubes de la solution de chlorure mercurique. Si le chlorure stanneux n'a pas été ajouté en trop grand excès, il se forme, par l'addition de bichlorure de mercure, des traînées soyeuses de chlorure mercureux :

$$SnCl^2 + 2HgCl^2 = Hg^2Cl^2 + SnCl^4.$$

La solution reste transparente. Mais s'il y a grand excès de chlorure stanneux, il se forme, comme il vient d'être dit, un épais précipité de protochlorure de mercure qui rend très difficile l'observation du changement de coloration. Dans ce cas, on recommence l'essai en employant une quantité moins grande de chlorure stanneux.

Si la quantité de chlorure stanneux ajoutée au début n'a pas été suffisante, la solution reste limpide après l'addition de la solution de bichlorure de mercure. Il faut alors répéter l'expérience en ajoutant un peu plus de la solution de chlorure stanneux.

La réduction ayant été effectuée dans les conditions voulues, et la solution de bichlorure de mercure ajoutée, on traite le mélange par 60 à 100 centimètres cubes de la solution de sulfate de manganèse, on fait refroidir *aussi rapidement que possible*, on ajoute 1 litre d'eau *froide*, on remue le mélange et on titre par la solution de permanganate de potasse jusqu'à coloration rose. Pour établir le titre de la solution de permanganate, on procède comme suit :

On pèse un fil de fer bien décapé, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute une petite quantité de permanganate de potasse en solution concentrée, on fait bouillir pour chasser le chlore, on réduit le chlorure ferrique par le chlorure stanneux, on ajoute ensuite la solution de bichlorure de mercure et la solution de sulfate de manganèse, on fait refroidir, on étend d'eau et on titre. Si on a affaire à des engrais contenant peu de fer, on détermine, dans un essai à blanc (10 gouttes environ de la solution de chlorure stanneux, 10 centimètres cubes HCl et 50 centimètres cubes d'eau, non chauffés, additionnés de 100 centimètres cubes de la solution de sublimé, le mélange est refroidi, étendu d'eau jusqu'à concurrence de 1 litre et demi, additionné de la solution de sulfate de manganèse et titré), combien de gouttes ou de dixièmes de centimètres cubes de la solution de permanganate il faut ajouter à ce volume relativement considérable de liquide pour communiquer à celui-ci une coloration rose. Le nombre ainsi obtenu doit être soustrait de la quantité de permanganate employée dans le titrage de l'échantillon.

Telle que nous l'avons décrite, la méthode paraît très circonstanciée, mais en réalité, ce n'est pas le cas. Quiconque a fait connaissance avec cette méthode, la préférera à toutes les autres.

Pour pouvoir opérer rapidement, on emploie pour les titrages les gobelets en verre dur de Schott et Cie, à Iéna, vu qu'ils supportent bien les changements brusques de température. On pèse au moins 25 grammes de la substance, on fait dissoudre la pesée dans 50 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, on oxyde les matières organiques en ajoutant à trois reprises une solution concentrée de permanganate de potasse, on chasse le chlore par ébullition et on étend d'eau de manière à avoir 500 centimètres cubes. On prend pour le titrage 100 centimètres cubes = 5 grammes de substance et on ajoute, en raison de la présence de chlorures, 100 à 150 centimètres cubes de la solution acide de sulfate de manganèse. La quantité de sulfate de manganèse doit être telle que l'odeur de chlore ne soit pas perceptible pendant le titrage.

Une autre méthode qui ne le cède en rien à celle de Glaser, a été proposée par H. Lasne au IIe congrès international à Paris. Elle est basée sur la solubilité de l'alumine dans la soude caustique et ne donne des résultats erronés que lorsque la soude caustique employée n'est pas exempte d'alumine. Il est à désirer que cette méthode exacte puisse être abrégée et modifiée de façon à pouvoir être utilisée pour l'analyse commerciale.

Mentionnons encore une méthode récemment proposée par F. Lichtschag pour le dosage séparé de l'oxyde de fer total et de l'alumine totale.

Nous nous sommes un peu étendu sur ce chapitre, parce que la connaissance exacte de la teneur en sesquioxydes des engrais est censée fournir quelques indications sur la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble dans les superphosphates. Jadis, les deux sesquioxydes étaient considérés comme solidairement responsables de cette rétrogradation, et pour cette raison, ils étaient toujours dosés ensemble. Plus tard, on a cherché à attribuer la faute exclusivement au fer, et seul Grueber est resté d'avis que l'alumine, et peut-être aussi d'autres composés contenus dans les phosphates bruts, y participent également. Tout dernièrement, quelques spécialistes se sont rangés à l'avis de Grueber et dès lors, la question reste ouverte et ne pourra être résolue que par l'analyse exacte aidée de la pratique.

VIII. — Dosage de l'azote.

A. — *Azote nitrique.*

A la place des méthodes anciennes et indirectes, qui consistaient à doser les impuretés dans le salpêtre du Chili et à déterminer l'azotate de soude par différence, on emploie depuis des années nombre de méthodes directes pour le dosage de l'azote dans les azotates, méthodes directes basées sur la réduction de l'acide azotique par l'hydrogène naissant, c'est-à-dire sur la transformation de l'azote nitrique en ammoniaque. La première des méthodes directes, qui est facile à exécuter et donne des résultats sûrs, a été proposée par Ulsch.

0,5 gr. de salpêtre, dissous dans 25 centimètres cubes d'eau, sont introduits dans un ballon à distillation, additionnés de 5 grammes de fer réduit par l'hydrogène et de 10 grammes d'acide sulfurique étendu de 1,35 de densité. Dans le col du ballon on place un appareil en verre en forme de poire allongée et contenant de l'eau froide. Celle-ci retient les gouttelettes de liquide et condense la vapeur. La réaction se produit spontanément, plus tard on chauffe avec précaution et finalement on porte à l'ébullition. Toute l'opération dure 10 minutes au plus. On rince la poire avec soin et on ajoute dans le ballon 150 centimètres cubes d'eau et 25 centimètres cubes de soude caustique de 1,30 de densité. On soumet à la distillation en recueillant l'ammoniaque dans une quantité déterminée d'acide et, la distillation terminée, on titre l'acide en excès par la soude, la potasse ou la baryte. L'analyse entière est effectuée en une demi-heure. Il est nécessaire de s'assurer que le fer réduit ne renferme pas d'azote ; dans le cas contraire, on soustrait l'azote trouvé dans le fer (et qui s'élève quelquefois à 0,3 $^0/_0$) de l'azote total trouvé dans l'analyse.

La méthode d'Ulsch a subi de très nombreuses modifications auxquelles nous jugeons inutile de nous arrêter. Nous nous bornerons à décrire encore la méthode de Devarda qui est aussi simple et donne des résultats très exacts.

Dans 1 litre d'eau, on fait dissoudre 10 grammes de salpêtre, et on introduit 50 centimètres cubes de cette solution = 0,5 gr. de substance dans un ballon à distillation de 750 centimètres cubes de capacité, on y ajoute 80 centimètres cubes d'eau, 40 centimètres cubes de lessive de soude de 1,3 de densité, 5 centimètres cubes d'alcool et 2,5 gr. d'un alliage composé de 50 parties de cuivre, de 45 parties d'aluminium et de 6 parties de zinc (l'alliage doit être préalablement pulvérisé) et on relie immédiatement le ballon à un appareil, servant à recueillir l'ammoniaque. La réaction est aidée d'une douce chaleur et s'accomplit en 20 à 25 minutes. L'hydrogène ayant cessé de se dégager, on soumet le liquide à la distillation sans refroidir le récipient.

On prépare l'alliage mentionné plus haut en faisant fondre dans un creuset d'abord 50 parties de cuivre, ensuite 45 parties d'aluminium et incorporant finalement dans la masse en fusion 5 parties de zinc. La maison T. Sepeck à Vienne, fournit l'alliage tout préparé. Celui-ci se laisse facilement réduire en poudre.

Les deux méthodes ci-dessus pour le dosage de l'azote ont remplacé une méthode plus ancienne, mais qui donnait de bons résultats : nous parlons du dosage de l'azote par le nitromètre Lunge.

[Les auteurs décrivent ici le nitromètre Lunge et la manière de s'en servir. Cet appareil étant universellement connu, nous nous dispensons de reproduire cette description.]

B. — *Azote ammoniacal.*

Si le produit est suffisamment sec, ce qui est généralement le cas, on réduit l'échantillon en une poudre fine, on en pèse 1 gramme que l'on soumet à la distillation avec une lessive de soude ou un lait de chaux étendu ou encore avec de la magnésie calcinée. Si l'on emploie les deux derniers réactifs, il faut pousser la distillation jusqu'à consistance sirupeuse du résidu, et pour cette raison, la distillation avec la lessive de soude est préférable, surtout pour le débutant. Lorsque le produit du commerce n'est pas assez sec poür pouvoir être réduit en une poudre fine, on pèse 20 grammes de substance, on fait dissoudre dans 1 litre d'eau et on emploie une quantité déterminée de cette solution pour le dosage de l'azote. On opère de la manière suivante :

Dans un ballon de verre potassique de 500 à 700 centimètres cubes de capacité, on introduit : 1 gramme de substance ou une quantité correspondante de sa solution aqueuse, et on y ajoute 40 centimètres cubes de lessive de soude de 1,3 de densité, ou 6 grammes de chaux vive ou de magnésie et 200 centimètres cubes d'eau. Sur le ballon, on fixe un appareil Reitmair, une boule de verre munie de deux tubes. Le tube qui se rend dans le ballon est court et droit ; l'autre tube, qui sert de tube d'abduction, est recourbé en haut, de telle sorte que le liquide entraîné reflue dans la boule et le ballon sans jamais arriver dans le récipient. On emploie comme indicateur de préférence la teinture de cochenille dont le changement de coloration est appréciable même à la lumière artificielle.

C. — *Azote dans les substances organiques.*

Pour doser l'azote à l'état de combinaisons organiques et de sels ammoniacaux, on se sert de la vieille méthode de combustion avec la chaux sodée. Un tube en verre dur, long de 40 centimètres et de 10 à 12 millimètres de diamètre, est étiré en pointe et scellé à une de ses extrémité. Sur une longueur de 4 à 5 centimètres de l'extrémité scellée, on remplit le tube de chaux sodée granulée, on introduit la substance préalablement bien mélangée avec de la chaux sodée, et on remplit le reste du tube de chaux sodée plus grossièrement concassée, en ayant soin de laisser un espace libre de quelques centimètres pour un tampon d'amiante. Après avoir relié le tube à un appareil à boule contenant l'acide sulfurique titré, on chauffe par le tube en commençant par le côté opposé à l'appareil à boules et peu à peu on porte au rouge le tube entier jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz, on casse la pointe et on aspire l'air à travers le tube et l'appareil à boules. On détermine la teneur en azote de la substance en titrant l'excès d'acide dans l'appareil à boules.

A la place de cette méthode, on emploie beaucoup aujourd'hui la méthode Kjeldahl. Dans le cours des années, cette méthode a reçu de nombreuses modifications et améliorations, de telle sorte que presque chaque laboratoire possède sa modification spéciale. La méthode Kjeldahl est basée sur la transformation des matières azotées en ammoniaque par l'échauffement avec de l'acide sulfurique concentré en présence d'oxydants. A cet effet, on introduit 1 gramme de substance dans un ballon en verre dur de 3 à 400 centimètres cubes de capacité, on ajoute 0,5 gr. à 1 gramme d'oxyde de mercure et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on chauffe le mélange, d'abord, doucement, et ensuite plus fort jusqu'à ce qu'il soit devenu incolore. Pour éviter l'éclaboussement, on place le ballon dans une position inclinée sur la toile métallique et on le ferme par un bouchon en verre affectant la forme d'un long tube. Un ballon à long col peut rendre le même service. Après refroidissement, on transvase le liquide dans un ballon à distillation en lavant bien le ballon où s'est effectuée la décomposition, on ajoute 150 centimètres cubes de soude caustique à 30° B., ainsi que 25 grammes d'une solution à 10 $^0/_0$ de sulfure de potassium et quelques grains de zinc et on fait distiller en recueillant l'ammoniaque dans un acide titré. En présence d'azotates, cette méthode ne peut pas être employée, vu que ceux-ci ne se transforment que partiellement en ammoniaque. Au lieu d'oxyde de mercure, on peut prendre 0,5 à 1 gramme de sulfate de cuivre déshydraté ; dans ce cas, il est inutile d'ajouter la solution de sulfure de potassium.

Les nombreuses modifications apportées à cette méthode ne la simplifient pas, et n'en rendent pas les résultats plus exacts ; pour cette raison, nous nous dispensons de les décrire.

D. — *Azote total.*

Pour doser l'azote total — azote organique, azote ammoniacal, azote nitrique — nous avons deux méthodes qui sont également bonnes. D'abord, la méthode Jodlbauer.

Dans un petit ballon en verre dur, on place 1 gramme de substance et 50 centimètres cubes d'acide phénolsulfurique concentré (20 grammes de phénol dans 1 litre d'acide sulfurique à 66° B). L'acide azotique contenu dans la substance se transforme au bout de quelques minutes en nitrophénol. Après addition de 2 à 3 grammes de poudre de zinc exempt d'azote et de 0,5 à 1 gramme de mercure métallique, on fait bouillir le mélange. Après une demi-heure à trois quarts d'heure d'ébullition la totalité des composés azotés sont transformés en ammoniaque, le nitrophénol se convertissant en amidophénol. On laisse refroidir, on ajoute avec précaution de l'eau, on laisse refroidir de nouveau, on sursature de soude caustique et on soumet le mélange à la distillation.

On arrive au même résultat en combinant la méthode Kjeldahl à la méthode Ulsch. Dans un ballon de 300 centimètres cubes de capacité, on place la substance pesée et on l'humecte avec de l'eau de manière à faire une bouillie. Suivant la teneur approximative en azote nitrique de la substance, on ajoute 1 à 4 grammes de fer réduit et 5 à 10 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de 1,35 de densité. On chauffe, comme il a été indiqué dans la description de la méthode Ulsch, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, ou ajoute 0,5 gr. de sulfate de cuivre déshydraté et 15 centimètres cubes d'un mélange acide renfermant, pour 1 litre d'acide sulfurique concentré, 200 grammes d'anhydride phosphorique. On chauffe d'abord à une chaleur douce pour évaporer l'eau, ensuite on chauffe plus fort jusqu'à coloration verte de la solution, qui marque la fin de la réaction. On recueille finalement l'ammoniaque comme il a déjà été indiqué plus haut. On préfère généralement cette méthode à celle de Jodlbauer, en raison de sa simplicité et de sa rapidité.

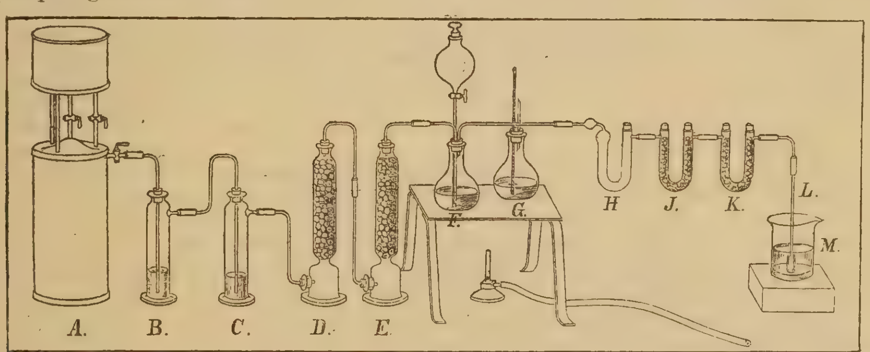
Dans le dosage de l'ammoniaque, il convient d'établir exactement le titre de l'acide sulfurique employé. On vérifie le titre en traitant, comme il a été dit, une quantité déterminée de sulfate d'ammoniaque chimiquement pur.

IX. — Dosage du fluor.

H. Lasne dose le fluor en décomposant la substance par l'acide sulfurique monohydraté, en présence de silice, recueillant le fluorure de silicium formé dans une lessive de soude, mettant en liberté la silice par un courant d'acide carbonique et précipitant la solution filtrée par un sel de calcium. Cette méthode donne de bons résultats, mais la méthode que nous allons décrire est à préférer, comme étant plus simple. C'est une légère modification de la méthode H. Offermann qui permet de doser volumétriquement le fluor en présence d'acide carbonique, de matière organique et de chlore. Elle repose sur la transformation du fluor en fluorure de silicium, la décomposition de celui-ci par l'eau et le titrage de l'acide hydrofluosilicique par un alcali normal.

Pour obtenir des résultats exacts, la substance doit être préparée d'une certaine manière pour l'analyse. En premier lieu, la substance réduite en une poudre fine doit être déshydratée. Dans le cas de phosphates bruts, on y arrive soit en la faisant sécher à la température de 150 à 170°, soit en la calcinant faiblement. Si on se trouve en présence de superphosphates, on place la substance pesée dans une capsule de platine, on y ajoute du lait de chaux jusqu'à réaction manifestement alcaline, on évapore l'eau au bain-marie et on calcine faiblement. Après refroidissement, on broie le résidu de la calcination avec un petit pistil, on le transvase à l'aide d'un entonnoir séché dans un ballon et on rince la capsule de platine et l'entonnoir à plusieurs reprises avec du sable quartzeux finement broyé et calciné.

L'acide sulfurique à employer pour la décomposition de la substance doit être autant que possible de l'acide monohydraté pur. On peut préparer cet acide en évaporant l'acide concentré du commerce dans une capsule de porcelaine jusqu'à moitié de son volume initial. Pour faciliter l'ébullition de l'acide, on y ajoute quelques grammes de soufre.



Toutes les parties en verre de l'appareil doivent être *absolument sèches*. Il convient de chauffer à cet effet à 150° dans une grande étuve. On sèche les bouchons et les tubes de caoutchouc en les plaçant dans un exsiccateur sur de l'anhydride phosphorique. On assemblera les différentes parties de l'appareil au moyen de tubes de caoutchouc de façon à ce que les tubes à relier se touchent et à ce que les gaz qui traversent l'appareil se trouvent aussi peu que possible en contact avec le caoutchouc.

D'un gazomètre A, on fait passer un courant d'air à travers un flacon-laveur B contenant une solution alcaline de permanganate de potasse (pour détruire les impuretés organiques de l'air), un flacon laveur C renfermant de l'acide sulfurique concentré, un vase à absorption D contenant de la chaux sodée granulée et un vase à absorption E contenant du chlorure de calcium fondu. Ces parties de l'appareil doivent être assez grandes pour pouvoir servir à plusieurs dosages du fluor sans être chargées chaque fois à nouveau. Le ballon F, de 300 à 400 centimètres cubes de capacité, sert à décomposer la substance contenant le fluor. Ce ballon est fermé par un bouchon percé de trois trous qui livrent passage au tube d'un entonnoir à robinet et à deux tubes (dont un descendant jusqu'au fond du vase) courbés à angle droit. Le long tube amène l'air sec, et par le tube court s'échappe le mélange d'air sec et de fluorure de silicium.

Le ballon G ne fait pas partie de l'appareil. Il renferme la même quantité d'acide sulfurique que l'on ajoutera ultérieurement dans le ballon F, il est muni d'un thermomètre et sert exclusivement au réglage de la température. Les deux ballons F et G sont placés sur une plaque de fer couverte d'une toile métallique et chauffée par la flamme d'un bec.

Le tube en U vide H est relié au ballon dans lequel s'effectue la décomposition. Il est suivi du tube I contenant du chlorure de calcium fraîchement fondu et *ne montrant pas de réaction alcaline*. Vient ensuite le tube K contenant de la pierre-ponce imbibée d'une solution de sulfate de cuivre et calcinée (I et K retiennent les dernières traces entraînées d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique). De K, le mélange d'air sec et de fluorure de silicium arrive par le tube L dans le récipient M, dont le fond est couvert d'une couche de mercure. On prépare le tube L en coupant en deux (dans la partie élargie) une pipette de 15 à 20 centimètres cubes, et rodant le bord. Par la partie élargie, le tube L plonge dans le mercure. Ce dispositif évite l'engorgement du tube par la silice.

Après s'être assuré de l'étanchéité de l'appareil, on introduit la substance, préparée comme il a été dit plus haut et additionnée de 15 à 20 fois son poids de sable quartzeux, réduit en une poudre fine et calciné, dans le ballon F, on remue le mélange en tournant le ballon, et l'on remet celui-ci à sa place. On verse alors dans le récipient M 50 à 200 centimètres cubes, suivant la teneur supposée en fluor de la substance. Pour éviter la perte éventuelle de fluor par suite de dégagement par trop brusque de gaz, on ajoute à l'eau dans le vase M quelques gouttes d'une décoction filtrée et, si besoin est, exactement neutralisée d'écorce de *quiiloya*. Pour 100 centimètres cubes d'eau, on ajoute 12 à 16 gouttes d'une décoction de 1 gramme d'écorce dans 100 centimètres cubes d'eau. Il se forme alors à la surface de l'eau une légère couche de mousse, et même les grosses bulles d'air cèdent à l'eau la totalité du fluorure de silicium qu'elles renferment, avant d'éclater.

Les préparatifs terminés, on fait passer un courant d'air dans l'appareil et on laisse couler, par l'entonnoir à robinet, 50 à 60 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et froid dans le ballon F. On chauffe lentement à la température de 150 à 155°, on laisse refroidir lorsque la décomposition est terminée et on continue à faire passer le courant d'air à travers l'appareil pendant une heure encore. On titre *à chaud* le continu du récipient M par une solution normale ou demi-normale de potasse caustique. Comme indicateur, on emploie la teinture de tournesol sensible ou la phénolphtaléine, en se servant du tube L comme d'une baguette pour remuer le liquide. Dans le cas où on voudrait s'assurer que la totalité du fluorure de silicium a été déplacée par l'air, on remplace le tube L par un autre, on verse de l'eau dans M et on fait passer encore pendant une demi-heure le courant d'air. Le cas échéant, on procède à un nouveau titrage.

$$1 \text{ centimètre cube } n\text{KHO} = 0{,}019 \text{ gr. Fl.}$$

X. — Dosage du perchlorate dans le salpêtre suivant R. Selkmann (1)

5 grammes de salpêtre, dont la teneur en chlore a été préalablement déterminée, sont placés dans une capsule de porcelaine de 40 à 50 centimètres cubes de capacité et chauffés graduellement à la fusion avec 15 à 20 grammes de plomb sous forme de rognures. Le mélange étant entré en fusion, on le remue bien avec un fil de cuivre recourbé en crochet et on règle la température de manière à avoir un dégagement modéré de gaz. Lorsque la masse est devenue pâteuse et ne laisse échapper que des bulles de gaz isolées, on porte la température au rouge sombre et on maintient cette température pendant 1 à 2 minutes. La masse refroidie, qui ne contient que de l'azotite alcalin et des chlorures, est reprise par l'eau et transvasée dans un gobelet. On ajoute 2 à 3 grammes de bicarbonate de soude et on chauffe modérément. Dans la portion filtrée et acidulée par l'acide azotique, on dose le chlore comme à l'ordinaire à l'état de chlorure d'argent.

La différence entre la quantité de chlore ainsi obtenue et la quantité de chlore obtenue au début représente la proportion de perchlorate contenue dans le salpêtre.

XI. — Dosage de la chaux et de la magnésie

0.5 gr. de substance sont dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution est évaporée plusieurs fois à siccité avec de l'acide chlorhydrique, en vue de séparer la silice, et le résidu est repris avec de l'eau chaude et une petite quantité d'acide chlorhydrique, filtré et lavé. La portion filtrée est traitée par de l'ammoniaque en léger excès, acidulée par l'acide acétique et, après repos, le précipité d'oxyde de fer et d'alumine est séparé par le filtre et bien lavé (2). Pour séparer la chaux, on ajoute une solution d'oxalate d'ammoniaque en excès considérable, on filtre après 24 heures de repos, on lave à l'eau chaude, on calcine (très fortement, à la fin) et on pèse à l'état d'oxyde de calcium. La calcination doit être poursuivie jusqu'à poids constant.

La portion filtrée et les eaux de lavage réunies sont évaporées à 50 centimètres cubes environ, fortement alcalinisées par l'ammoniaque et précipitées par le phosphate de soude. Après 12 heures de repos, on filtre, on lave le précipité à l'ammoniaque à 2,5 $^0/_0$, on calcine et l'on pèse à l'état de $Mg^2P^2O^7$.

XII. — Dosage de l'acide carbonique et de la silice

La substance additionnée d'acide chlorhydrique est chauffée jusqu'à commencement d'ébullition, et l'acide carbonique dégagé, après passage à travers des tubes contenant H^2SO^4, $CuCl^2$ et de la ponce imbibée de sulfate de cuivre est calcinée, et recueilli dans un tube en U contenant de la chaux sodée. L'augmentation du poids de ce tube représente CO^2.

Pour doser la silice, on évapore à siccité 1 gramme de substance finement divisée avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et on répète deux fois encore cette opération en employant chaque fois

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, juillet 1898, p. 501.

(2) Si ce précipité n'est pas en très petite quantité, il convient de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, de précipiter de nouveau les sesquioxydes, de filtrer, de laver et d'ajouter la portion filtrée au liquide principal.

5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On reprend avec une petite quantité d'acide chlorhydrique et de l'eau chaude, on filtre, on lave et on calcine.

En terminant, nous croyons utile d'ajouter ce qui suit :

Nous avons cherché, autant que possible, à exprimer les données relatives aux acides et à l'ammoniaque en *densités usuelles*, vu que, dans le travail pratique, la non observation de cette règle conduit à des complications tout à fait inutiles.

En vue d'unifier les méthodes d'analyse, nous nous permettons de proposer aux chimistes intéressés d'adopter les densités suivantes pour les acides et l'ammoniaque dans le travail analytique ;

	Densité	Teneur		
1. Acide sulfurique	1,40	50	parties	H^2SO^4
2. — — concentré	1,84	100	—	—
3. Acide azotique	1,20	32	—	$HAzO^3$
4. — concentré	1,52	100	—	—
5. Acide chlorhydrique	1,12	24	—	HCl
6. — — concentré	1,20	39	—	—
7. Ammoniaque	0,96	10	—	AzH^3
8. — concentrée	0,91	25	—	—
9. Eau régale	3 parties d'acide clhorhydrique de 1,12 de densité 1 — azotique de 1,20 de densité			

Etude comparée des différentes méthodes pour le dosage de l'amidon.

Par **MM. H. W. Wiley** et **W. H. Krug**.

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1898, p. 253).

L'étude de la nature des hydrates de carbone qui existent dans les aliments a été vigoureusement poursuivie pendant ces dernières années par les chimistes de différents pays. Cette étude a eu pour conséquence de donner un renouveau d'intérêt aux méthodes pour le dosage de l'amidon. Les résultats analytiques qu'obtiennent différents chimistes pour un seul et même produit, varient entre eux dans des proportions tellement grandes qu'on est forcé d'admettre que l'analyse de l'amidon n'est pas aussi facile qu'on le croit généralement. En fait, par une longue expérience, nous avons acquis la certitude que, dans la chimie analytique agricole, il existe peu d'opérations qui exigent tant d'adresse et soient aussi difficiles que le dosage de l'amidon en présence d'autres hydrates de carbone.

Dans le *Bulletin* n° 34 *of the Office of Experiment Stations*, Stone a décrit une méthode qui était manifestement erronée, étant donné qu'elle n'indiquait que la moitié de l'amidon réellement contenu dans les produits analysés. L'examen rapide des conditions dans lesquelles il s'était placé nous a amenés à la conclusion que la source d'erreur résidait dans une saccharification insuffisante déterminée par la dilution de l'acide et la durée trop courte de la chauffe.

Plus tard Stone (1) a reconnu l'erreur et proposé une modification à sa méthode primitive, modification qui, comme on le verra par la suite, donne des résultats beaucoup plus satisfaisants. Ayant à doser, tous les ans, l'amidon dans des centaines de produits, nous avons été amenés à entreprendre l'étude comparée des méthodes proposées pour le dosage de l'amidon et des quelques modifications qui nous ont paru mériter l'examen. Les méthodes en question sont celles décrites dans les « Principles and Practice of Agricultural Analysis ». Comme matériaux pour les expériences, nous avons employé différents amidons du commerce, les céréales, et un échantillon de froment qui a servi aux expériences de Stone et que ce chimiste a bien voulu mettre à notre disposition. Dans ce travail, nous résumons brièvement les résultats auxquels nous sommes arrivés.

L'échantillon de froment de printemps (n° 1) qui nous avait été envoyé par le professeur Stone, a été analysé conformément aux méthodes officielles d'analyse agricole. Le tableau suivant donne les nombres obtenus :

Froment de printemps n° 1	Résultats obtenus par :	
	Stone %	Wiley et Krug %
Humidité	8,55	10,65
Extrait éthéré	2,00	2,24
Cendre	1,43	1,77
Fibre	2,77	2,56
Albuminoïdes	14,22	14,44
Pentosanes	4,54	5,17
Amidon	66,49	63,17

(1) *The Journ. of the Amer. Chem. Soc*, 1897, p. 347.

Il nous a semblé que la digestion avec l'extrait de malt, telle qu'elle est préconisée par Stone, n'était pas assez prolongée pour assurer la complète transformation de l'amidon en maltose et dextrines. Pour vérifier cette supposition, nous avons fait digérer une série d'échantillons à 60° pendant une heure, et une autre série à 50° pendant deux heures et demie, cette dernière température étant, suivant Lintner, la plus favorable à l'action de la diastase. Comme le montre le tableau suivant, notre supposition s'est pleinement confirmée :

Froment n° 1	Méthode Stone Amidon %	Méthode Wiley et Krug Amidon %
a	56,27	57,39
b	57,00	58,73
c	58,65	59,88
Moyenne	57,31	58,66

Les résidus de digestion diastatique ont été lavés à fond à l'eau chaude, traités par l'iode et examinés au microscope. Dans chaque cas, on a trouvé un grand nombre de cellules contenant de l'amidon non attaqué, ce qui montrait que l'échantillon n'avait pas été réduit en une poudre suffisamment fine. Ceci constitue par conséquent une autre source d'erreur dans le travail de Stone.

L'échantillon a été moulu de nouveau et l'amidon a été dosé par trois méthodes, à savoir : méthode Reineke à l'acide lactique, méthode à l'acide salicylique et méthode à la diastase. Les résidus se sont trouvés être complètement exempts d'amidon. Les résultats suivants ont été obtenus :

	Méthode Reineke Amidon %	Méthode à l'acide salicylique Amidon %	Méthode à la diastase Amidon %
a	62,22	63,25	62,66
b	62,41	63,09	62,25
c	—	62,94	—
Moyenne	62,32	63,09	62,46

Comme on verra par la suite, le résultat obtenu par la troisième méthode est probablement le plus exact. La teneur en amidon ainsi obtenue, ajoutée à la teneur en autres parties constitutives de l'échantillon, nous donne un total de 99,28 %.

Le dosage séparé du saccharose, du galactose, du sucre interverti et de la dextrine qui préexistaient dans l'échantillon, a été omis, et ces substances sont comprises dans le nombre qui exprime l'amidon.

Les expériences que nous venons de décrire nous ont conduits à étudier les autres méthodes pour le dosage de l'amidon dans le but d'éviter, si possible, l'emploi de diastase et d'abréger le temps nécessaire pour le dosage.

Il semblait que ce but pouvait être atteint en polarisant les produits de l'hydrolyse et évitant ainsi les manipulations qu'implique le dosage gravimétrique du cuivre. Plusieurs méthodes ont été essayées qui étaient basées sur la complète transformation de l'amidon, soit en dextrose, soit en amidon soluble, maltose et dextrines.

Méthode Guichard

Guichard propose de faire bouillir 4 grammes de la substance à analyser avec 100 centimètres cubes d'acide azotique à 10 % (10 centimètres cubes d'acide de 1,42 de densité et 90 centimètres cubes d'eau) pendant une heure dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La solution refroidie est filtrée et polarisée. L'amidon est calculé d'après la formule :

$$A = \frac{av \times 25 \times 0{,}016}{2 \times 52{,}8},$$

où a = rotation en degrés angulaires, v = volume du liquide. Comme nous avons effectué les polarisations dans un appareil Schmidt et Haensch, le dextrose a été calculé par la formule :

$$(\alpha)_D = \frac{a \times 100}{c \times l}.$$

où a = rotation, c = poids de la dextrine, l = longueur du tube en décimètres et $(\alpha)_D = 52°{,}8$.

Méthode dite de pression

3 grammes de substances sont chauffés avec 80 à 90 centimètres cubes d'eau jusqu'à formation d'empois, et l'amidon est rendu soluble en chauffant pendant trois à cinq heures dans l'autoclave sous pression de deux à trois atmosphères. On ajoute de l'eau de manière à avoir 100 centimètres cubes et on polarise la solution. Le pouvoir rotatoire de l'amidon soluble ainsi préparé varie de $(\alpha)_D$ = 196,5 à 197°.

Méthode Baudry

A 2,883 gr. de substance (pour l'appareil Schmidt et Haensch), on ajoute 80 à 90 centimètres cubes d'eau et 0,5 gr. d'acide salicylique. On fait bouillir pendant 20 minutes, on ajoute une centaine de centi-

mètres cubes d'eau et 1 centimètre cube d'ammoniaque, on laisse refroidir, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour avoir 200 centimètres cubes, on filtre et on polarise dans un tube de 40 centimètres. On multiplie le résultat par 3. Suivant Baudry, le pouvoir rotatoire de l'amidon soluble est de $(\alpha)_D = 202°,66$ à la température de 15 à 18°C., celui du saccharose étant de 67°,3 (Girard et de Luynes) et de $(a)_D = 200°,25$, le pouvoir rotatoire du saccharose étant de 66°,5 (Tollens). Le poids normal de sucre à employer étant de 26,048 gr. ($\alpha_D = 66°,5$), le poids normal de l'amidon à employer doit être de $\frac{26{,}048 \times 66{,}5}{200{,}25} = 8{,}680$ grammes.

Nous avons également cherché à appliquer la polarisation à la solution obtenue par la méthode Reineke. 3 grammes de substance ont été chauffés pendant deux heures et demie dans l'autoclave avec 30 centimètres cubes d'acide lactique à 1 $^0/_0$ et 25 centimètres cubes d'eau sous pression de trois atmosphères et demie. La solution, étendue de 50 centimètres cubes environ d'eau, a été intervertie en chauffant pendant une heure et demie avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1,2 de densité. Après avoir ajouté de l'eau jusqu'à concurrence de 100 centimètres cubes, on a filtré et polarisé. Les résultats obtenus ont montré que le pouvoir rotatoire du liquide était trop fort et que la quantité d'acide employée était trop faible.

Une autre série d'expériences dans laquelle la quantité d'acide chlorhydrique a été doublée a donné des résultats trop faibles. Les liquides obtenus étaient toujours fortement colorés et il était impossible de les polariser sans les traiter préalablement par le noir animal. Le tableau suivant montre les nombres obtenus par les méthodes polarimétriques qui viennent d'être décrites. Les nos 1 et 2 représentent des échantillons d'amidon de maïs du commerce, les nos 3 et 4 sont des échantillons de froment provenant de l'Exposition de 1893.

	Amidon $^0/_0$				
	Méthode Guichard	Méthode de pression	Méthode Baudry	Méthode Reineke (15 c. c. HCl)	Méthode Reineke (10 c. c. HCl)
1. Amidon du commerce	81.90	»	67,8	100,16	76.33
	80,04	»	»	101,26	76,33
	80,90	»	»	»	»
Moyenne	80,97	»	»	100,71	76,33
2. Amidon du commerce	83,72	»	80,4	101,81	79,73
	89,18	»	»	102,90	76,33
Moyenne	83,95	»	80,4	102,36	78,03
3. Froment	55,43	36,45	28,89	83,45	50,35
	55,94	41,66	»	82,26	49 86
Moyenne	55,69	39,06	»	82,66	50,11
4. Froment	53,59	36,45	36,00	95,56	49,62
	53,13	36,45	35,46	92,29	49,34
Moyenne	53,36	36,45	35,73	94,78	49,48

Ce tableau montre que les résultats obtenus par les différentes méthodes polarimétriques varient considérablement entre eux. La méthode Guichard pourrait être appliquée aux amidons purs, mais ne donne pas de résultats satisfaisants dans le cas de céréales. Lorsque l'acide azotique est ajouté aux céréales, l'action oxydante est très violente pendant quelques minutes et les matières protéiques qui entrent sans doute en solution contrebalancent jusqu'à un certain point la rotation droite due au dextrose. Il est aussi évident que l'acide azotique dissout une quantité considérable de pentosanes. Il semble probable que la méthode Reineke peut devenir susceptible de fournir de bons résultats.La méthode dite de pression ne rend pas soluble la totalité de l'amidon. En opérant sur l'amidon pur, les solutions obtenues contenaient toujours des quantités considérables d'amidon gélatinisé, ce qui rendait la filtration et la polarisation presque impossibles.

L'emploi de l'acide salicylique dans la méthode Baudry nous a suggéré l'idée de substituer cet acide à l'acide lactique dans la méthode Reineke, vu qu'il semblait empêcher la caramélisation des solutions. Il en était de même des solutions obtenues avec l'acide salicylique dans l'autoclave. Comme conséquence, les valeurs obtenues étaient plus élevées. Le dosage de l'amidon dans les mêmes échantillons par les deux méthodes a donné les résultats suivants (Voir tableau page suivante).

On voit que l'emploi de l'acide salicylique a pour résultat une augmentation uniforme de la quantité d'amidon trouvée. On pourrait objecter que dans le cas du froment, cette augmentation est due à la solubilité plus grande dans l'acide salicylique des pentosanes contenus dans la céréale, et non pas au pouvoir dissolvant plus grand de cet acide vis-à-vis de l'amidon. Pour élucider ce point, 3 grammes de froment ont été traités dans l'autoclave par les deux méthodes en question, les solutions obtenues ont été filtrées et 100 centimètres cubes de chacune ont été distillés avec 12 $^0/_0$ d'acide chlorhydrique et le furfurol a été dosé comme à l'ordinaire. De cette manière, on a trouvé que l'acide lactique dissout 3,55 de pentosanes et l'acide salicylique 3,69 $^0/_0$ en poids de la substance employée. Les solutions obtenues avec l'acide salicylique étaient tout au plus colorées en jaune paille, tandis que celles obtenues avec l'acide

lactique étaient brun foncé. Nous ne pouvons que conseiller de substituer l'acide salicylique à l'acide lactique dans le dosage par la méthode dite de pression des parties constitutives fermentescibles dans les céréales.

	Amidon °/₀	
	Méthode à l'acide lactique	Méthode à l'acide salicylique
1. Amidon du commerce	82,93	84,27
2. Amidon du commerce	82,60	84,03
3. Amidon de maïs	(a) 83,96	(a) 84,27
	(b) 83,66	(b) 84,46
	(c) 83,84	(c) 84,21
	(d) 83,72	(d) 84,24
Moyenne	83,795	84,295
4. Froment	62,25	63,17
5. Froment	62,32	63,09

Méthode Lindet. — Lindet a proposé la méthode suivante pour le dosage direct de l'amidon. Suivant une observation de A. Girard, les grains d'amidon dans les céréales sont entourés d'une enveloppe gluténeuse, et la méthode Lindet consiste à dissoudre cette enveloppe par l'action de la pepsine de manière à éviter toute hydrolyse de l'amidon. Après complète dissolution du gluten, les grains d'amidon sont lavés, séchés et pesés. Ce procédé est susceptible de rendre service dans l'analyse technique des céréales destinées à la fabrication de l'amidon.

Les grains de céréales sont finement moulus et 10 grammes de la farine obtenue sont placés dans une capsule et couverts d'une solution contenant 2 °/₀ de pepsine et 1,5 °/₀ d'acide chlorhydrique. Le mélange est abandonné pendant douze à quatorze heures à la température de 40 à 50°. Au bout de ce temps le contenu du vase est jeté sur une toile fine dont les quatre bouts sont attachés de manière à former une poche, et cette poche avec son contenu est lavée dans une capsule contenant de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit exempte d'amidon. Les eaux de lavage renfermant l'amidon sont réunies, additionnées d'une petite quantité d'aldéhyde formique ou de bichlorure de mercure pour éviter l'intervention des bactéries, et l'amidon est recueilli sur un filtre taré. La filtration est quelque peu longue, surtout si les grains renferment de grandes quantités de gomme. Elle peut être accélérée en plaçant sur le filtre une quantité pesée de pierre ponce lavée et calcinée. L'amidon recueilli est séché d'abord à 50° et finalement à 150°. Lindet s'est assuré, par des expériences précises, que l'acide chlorhydrique employé empêche les diastases ou enzymes naturels contenus dans les grains d'exercer une action quelconque sur la diastase et que, d'autre part, dans les conditions de l'expérience, cet acide n'attaque pas l'amidon.

La méthode nous a paru tellement rapide et facile à exécuter que nous avons décidé de l'essayer. A cet effet, nous nous sommes servi de quatre céréales, à savoir : froment, avoine, seigle et orge. L'analyse complète de ces céréales a donné les résultats suivants :

	Froment °/₀	Seigle °/₀	Avoine °/₀	Orge °/₀
Eau	11,33	4,71	9,26	12,20
Extrait éthéré	2,00	1,63	4,72	0,92
Fibre	2,15	2,36	12,81	0,80
Cendre	1,69	2,31	3,78	0,93
Matières protéiques	12,19	11,69	9,63	10,44
Pentosanes	5,80	8,10	13,65	6,50
Amidon (a) méthode salicylique	64,41	62,64	46,78	68,38
Amidon (b) méthode diastase	63,17	61,55	45,05	67,56
Total [y compris amidon (a)]	99,37	100,44	100,63	100,67
Total [y compris amidon (b)]	98,83	99,35	98,90	99,35

L'amidon a été dosé par la méthode à l'acide salicylique décrite plus haut et par la méthode à la diastase. Les nombres obtenus indiquent clairement l'augmentation due à l'action hydrolysante de l'acide salicylique et montrent que l'emploi de cet acide, ainsi que des acides organiques en général, ne peut être admis que dans l'analyse technique par la méthode dite de pression.

En essayant la méthode Lindet sur ces céréales, nous avons réduit la quantité de substance à employer à 3 grammes au lieu de 10 grammes, vu qu'il nous paraissait utile de doser l'amidon non-seulement par pesée directe, mois encore par transformation ultérieure en dextrose. L'amidon a également été déterminé dans le résidu sur la toile. L'amidon enlevé par l'eau a été séché, pesé, ensuite transformé en empois, traité par la diastase et dosé comme à l'ordinaire. Il s'est trouvé qu'une portion de la matière fibrineuse a passé à travers la toile et contribue à augmenter les valeurs obtenues.

Ce tableau ci-après montre que le lavage n'a pas enlevé la totalité de l'amidon et que des substances étrangères ont été comptées comme amidon. Il a fallu presque une semaine pour filtrer le liquide contenant l'amidon, et cet état de choses était sans doute dû à la présence de la pepsine. Il a encore été presque impossible d'empêcher les granules d'amidon de passer à travers le filtre. Le procédé Lindet est donc plus long tout en étant beaucoup moins exact que les autres.

Méthode Lindet

	Amidon par pesée directe			Amidon dosé après conversion en dextrose			
	Isolé %	Dans le résidu %	Total %	Isolé %	Dans le résidu %	Total %	Fibre dans l'amidon %
Avoine	44,19	0,14	44,33	44.27	0,14	44,41	»
	44,31	0,00	44,31	43,73	0,00	43,73	0,58
	43,81	0,33	44,14	43,47	0,32	43,80	0,34
Orge	71,41	0,97	72,38	66,47	0,97	67,44	4,94
	72,72	0,00	72,72	67,47	0,00	67,47	5,25
	71,66	0,98	72,64	66,51	0,98	67,49	5,15
Seigle	61,24	0,79	62,03	58,18	0,79	58,97	3,06
	60,83	1,21	62,04	57,94	1,21	59,15	2,89
	59,83	2,41	62,24	57,68	2,41	60,09	2,15
Froment	67,35	0,00	67,35	60,18	0,00	60,18	7,17
	66,05	0,60	66,65	60,11	0,60	60,71	5,94
	66,55	0,00	66,65	60,26	0,00	60,26	6,29

L'une des principales sources d'erreur dans le dosage de l'amidon dans les céréales réside dans la difficulté que l'on éprouve à transformer la totalité de l'amidon en produits solubles. Les granules d'amidon sont incrustés dans des matières protéiques qui les protègent en partie contre l'action du dissolvant.

Pour parer à cette difficulté, nous avons combiné l'emploi de la pepsine pour dissoudre les matières protéiques avec celui de l'acide salicylique pour dissoudre l'amidon.

3 grammes de farine ont été mis en digestion pendant quatorze heures à 45° avec 30 centimètres cubes de solution de pepsine; l'acide chlorhydrique a été neutralisé avec soin par le carbonate de soude, le mélange a été additionné de 0,5 gr. d'acide salicylique et chauffé pendant deux heures et demie à l'autoclave sous pression de 3 atmosphères et demie. Il est nécessaire de neutraliser l'acide chlorhydrique pour éviter la dissolution d'une nouvelle quantité de pentosanes. Quelques curieux changements de coloration se sont produits au cours de cette opération. Neutralisée par le carbonate de soude, la solution a pris une coloration verte. A la sortie de l'autoclave, elle était jaune paille, mais après la nouvelle neutralisation de l'acide chlorhydrique employé pour l'inversion finale, elle est redevenue verte. Ces changements sont probablement dus aux produits formés par l'action de la pepsine sur les matières protéiques. Les résultats suivants ont été obtenus :

	Amidon			
	%	%	%	Moyenne
Froment	64,50	64,51	64,44	64,48
Seigle	62,41	62,14	62,50	62,35
Avoine	47,29	67,42	47,08	47,26

En comparant ces résultats à ceux fournis par la méthode à l'acide salicylique seul, on trouve qu'ils s'accordent très bien. Mais l'emploi de l'acide salicylique garantit la complète dissolution de l'amidon. La pepsine doit être exempte de substances réductrices.

Nous avons cherché à combiner l'emploi de la pepsine à celui de la diastase, mais ce travail n'est pas encore terminé. Nous avons également employé la diastase taka à la place de l'extrait de malt ordinaire pour dissoudre l'amidon, le taka pouvant facilement être obtenu à l'état sec et conservant son activité pendant très longtemps. Le manque de temps nous a empêchés de soumettre cette méthode à une étude approfondie, mais nous avons constaté que 0,5 gr. de diastase taka exigeaient douze heures pour dissoudre complètement l'amidon de 3 grammes de froment. L'expérience a été faite à 50°. Le taka ne contenait point de substances réductrices, ce qui est un avantage sur l'extrait de malt. Les solutions obtenues ont commencé à se décomposer au bout de douze heures, et pour cette raison, nous avons cru inutile d'y doser l'amidon.

Nous avons encore fait un grand nombre d'expériences avec la diastase pancréatique préparée par F. Stearns et Cie à Detroit. Cette diastase est extrêmement puissante et exempte de substances réductrices. Les résultats obtenus tendent à montrer qu'elle est le meilleur des agents hydrolysants employés jusqu'à présent. Nous reviendrons sur cette question dans un prochain travail.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de la grande quantité de données analytiques qui s'est accumulée entre nos mains (1).

I. — Toutes les méthodes décrites jusqu'à présent pour doser l'amidon par polarisation, soit à l'état d'amidon soluble, soit à l'état de dextrose, sont sujettes à de graves erreurs, et aucune de ces méthodes ne donne des résultats tout à fait sûrs. Le seul avantage qu'offrent ces méthodes, c'est une économie de temps. Mais les sources d'erreur sont tellement grandes que cet avantage est nul.

(1) W. H Kruger a fait plus de 500 dosages gravimétriques au cours de ce travail. Dans chaque cas, l'oxyde cuivreux obtenu a été redissous et le cuivre a été dosé électrolytiquement.

II. — Les méthodes basées sur l'hydrolyse dans une atmosphère de vapeur sous pression sont sujettes à amener la caramélisation des liquides. L'addition d'une petite quantité d'un acide organique empêche la caramélisation. L'acide tartrique ne peut être employé à cet effet, en raison de ses propriétés optiques. L'acide salicylique est préférable à l'acide lactique. Toutes les fois qu'on emploie des acides organiques, les pentosanes des céréales et leurs dérivés subissent une hydrolyse. Les sucres qui en résultent augmentent la quantité de cuivre réduit et viennent ainsi grossir la teneur apparente en amidon du produit.

Dans ces cas, il faut faire une correction en déterminant les pentoses formés et soustrayant la valeur obtenue du résultat total.

III. — La pesée directe de l'amidon, suivant la méthode Lindet, offre quelques avantages pour le travail pratique, surtout dans les fabriques d'amidon. Mais des substances étrangères, dont les dimensions ne dépassent pas celles des granules d'amidon,passent à travers la toile et viennent augmenter le poids de l'amidon. Cette erreur est jusqu'à un certain point compensée par le fait qu'une portion de l'amidon adhère à la toile, et le résultat final obtenu par la méthode Lindet est quelquefois approximativement exact.

IV. — L'emploi combiné de la pepsine pour dissoudre l'enveloppe protéique des grains d'amidon et de la diastase pour dissoudre l'amidon lui-même nous a donné des résultats très encourageants, et il est probable qu'on pourrait arriver ainsi à une méthode très satisfaisante pour le dosage de l'amidon.

V. — La méthode à la diastase, sans cuisson sous pression, donne des résultats satisfaisants lorsque la diastase est fraîchement préparée et employée en quantité convenable. La diastase n'exerce qu'une faible action dissolvante sur les pentosanes, et les produits de l'hydrolyse sont peu souillés par les pentoses. L'emploi de la diastase taka mérite d'être étudié, vu que cette diastase peut être préparée exempte de sucres réducteurs.

VI. — La somme des nombres qui représentent la composition centésimale des céréales trouvée par l'analyse, n'est pas toujours voisine de 100. Les variations sont quelque peu plus prononcées que dans l'analyse inorganique. Mais elles ne sont pas assez considérables pour permettre de supposer l'existence dans les céréales d'une classe de corps inconnus jusqu'à présent. A ce point de vue, il faut ne pas oublier que, dans l'analyse de la cendre par les méthodes officielles, il y a pertes possible de chlore, de soufre et de phosphore. Dans quelques récentes expériences, nous avons trouvé que la perte pouvait s'élever à 1 % de la substance employée. Si l'on tient compte de ce fait, il est évident que les céréales ne contiennent pratiquement aucune substance qui échappe à l'analyse.

Dosage du perchlorate dans le salpêtre du Chili.

Par **M. O. Foerster.**

(*Chemiker Zeitung*, 1898, p. 357.)

Les méthodes usuelles pour le dosage des chlorates et des perchlorates dans le salpêtre de cuves, métodes basées sur la réduction par calcination pendant deux heures au rouge naissant, donnent des résultats peu exacts. La cause de l'erreur réside principalement dans la volatilité des chlorures alcalins et en partie dans la perte de chlore par décomposition de ceux-ci. Elle peut aussi être due à la réduction insuffisante des composés oxygénés du chlore. De plus, le salpêtre fondu a une fâcheuse tendance à déborder du vase, ce qui occasionne des pertes. Pour parer à cet inconvénient, il faut prendre de très grands vases qu'il est difficile de chauffer d'une manière uniforme.

La méthode suivante qui est très simple et permet de réduire rapidement et complètement les chlorates et les perchlorates, est exempte de tous les inconvénients qui viennent d'être signalés.

10 grammes du salpêtre à analyser sont mélangés avec 10 grammes de carbonate de soude anhydre et exempt de chlore, et le mélange est chauffé à pleine flamme dans une capsule de platine couverte ou dans un grand creuset de porcelaine, jusqu'à ce qu'il devienne liquide et ne dégage plus que de petites bulles de gaz, ce qui nécessite 10 minutes au plus. La masse fondue ne « grimpe » pas sur les parois et, après refroidissement, se dissout complètement dans l'acide azotique en excès. Dans la solution ainsi obtenue, le chlore total est dosé d'après l'une des méthodes usuelles. La méthode ne laisse rien à désirer au point de vue de l'exactitude. Dans un mélange de 10 grammes d'azotate de soude exempt de chlore et de 10 grammes de perchlorate de potasse anhydre, mélange traité comme il vient d'être décrit, on a trouvé par titrage avec le sulfocyanure de potassium, d'après la méthode Volhardt :

I. 0 gr. 49990 $KClO^4$ = 99,88 % de la quantité employée
II. 0 gr. 50004 $KClO^4$ = 100,01 % de la quantité employée
III. 0 gr. 49921 $KClO^4$ = 99,84 % de la quantité employée.

L'expérience suivante montre qu'il ne se produit pas de perte de chlore par décomposition des chlorures et des chlorates :

Dans un mélange de 10 grammes $NaAzO^3$ et de

0 gr. 1012 NaCl (= 0 gr. 06132 Cl),
0 gr. 1012 $KClO^3$ (= 0 gr. 02927 Cl),
0 gr. 1006 $KClO^4$ (= 0 gr. 02574 Cl),

mélange contenant par conséquent 0,11633 gr. de Cl total, on a trouvé 0,11627 gr. Cl, soit 99,95 % de la quantité employée.

NOTICES DIVERSES

Oxydation de l'aniline.

Par **MM. Eug. Bamberger** et **Fred. Tchirner**.

(*Berichte d. Deutsch. chem. Ges.*, 1898, p. 1522).

Les nombreuses substances qui se forment dans l'oxydation plus ou moins profonde de l'aniline — azobenzine, benzoquinone, dianilidoquinonanilide, induline, noir d'aniline, etc. — sont manifestement des produits de transformation de corps plus simples qui doivent être envisagés comme les premiers termes de l'oxydation, mais qui, jusqu'à présent, n'ont pas encore été isolés. En étudiant, il y a bien des années de cela, la manière dont l'aniline se comportait avec différents oxydants, j'ai fait quelques observations qui m'ont donné certaines indications quant à la voie à suivre pour isoler ces produits d'oxydation intermédiaires.

J'ai constaté, en effet, qu'une solution d'acide hypochloreux libre agissait autrement sur l'aniline qu'une solution d'hypochlorite de chaux. Dernièrement, j'ai repris ce travail en collaboration avec M. Fred. Tchirner, dans l'espoir d'arriver à pouvoir modifier à volonté la marche de l'oxydation de l'aniline. Bien que notre travail demande encore à être approfondi et élargi, nous croyons utile de publier les résultats que nous avons déjà obtenus.

Lorsqu'on traite l'aniline par l'acide hypochloreux, on obtient, à côté d'une grande quantité de goudron noir, d'azobenzol et autres corps, du paramidophénol [1]. Bien que nous n'ayons pas réussi à obtenir le paramidophénol à l'état pur (avec le point de fusion situé à 185°), nous pouvons affirmer son identité, car la base retirée des produits d'oxydation de l'aniline, insoluble dans le carbonate de soude, soluble dans les alcalis caustiques et les acides, a donné *toutes* les réactions caractéristiques du paramidophénol. Le doute est d'autant moins possible que nous avons isolé en même temps une autre substance qui, comme on sait, se forme facilement par l'action de l'acide hypochloreux sur le paramidophénol et qui prouve par conséquent l'existence de celui-ci : nous parlons de la benzoquinonimide chlorée $C^6H^4\begin{cases}AzCl\\O\end{cases}$ dont l'obtention à l'état pur a été des plus faciles. Elle présente des aiguilles jaunes, volatiles dans un courant de vapeur et fusibles à 84°,5 ; sont à la fois l'acide hypochloreux et la quinone et fournit avec le phénol de l'indophénol.

Trouvé : Cl. . . . . . . 25,06 % Théorie $C^6H^4\begin{cases}AzCl\\O\end{cases}$ . . . . . 25,08 %

Dans une certaine mesure, c'est sous cette forme que subsiste le paramidophénol qui est extrêmement sensible et altérable et qui, pour cette raison, ne se trouve qu'en très petite proportion dans les produits d'oxydation de l'aniline.

Ces faits jettent un nouveau jour sur le mécanisme de la formation des quinones : l'aniline fournit la benzoquinone en passant par l'état intermédiaire de p-amidophénol :

$$C^6H^5AzH^2 \longrightarrow C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\OH\end{cases} \longrightarrow C^6H^4\begin{cases}O\\O\end{cases}$$

Mais il semble aussi certain que l'amidophénol n'est pas la première étape de ce processus d'oxydation et qu'il se forme à partir de la phénylhydroxylamine par transposition intramoléculaire des atomes :

$$C^6H^5AzH^2 \longrightarrow C^6H^5AzH.OH \longrightarrow C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\OH\end{cases}$$

Nous avons oxydé de l'aniline dans les conditions les plus variées et chaque fois nous avons cherché à déceler la présence de la phénylhydroxylamine parmi les produits d'oxydation. Finalement, nous avons réussi à trouver la phénylhydroxylamine, non pas comme telle, ce qui paraissait *à priori* peu possible, mais à l'état de nitrosobenzine.

En oxydant l'aniline en solution sulfurique, en présence d'une petite quantité d'aldéhyde formique [2], par le permanganate de potasse, nous avons pu isoler de la nitrobenzine à l'état très pur.

Trouvé : Az . . . . . . 13,18 % Théorie : C^6H^5AzO . . . . . . 13,08 %

Le rendement obtenu jusqu'à présent n'est pas bien grand, mais toujours est-il que 4 grammes d'aniline nous ont fourni près de 0,6 gr. de nitrobenzine pure (point de fusion : 67 à 68°). Les autres produits d'oxydation n'ont pas encore été examinés.

---

(1) Prud'homme mentionne incidemment, dans un travail sur la « transformation directe de l'aniline en nitrobenzine » (*Bulletin Soc. chim.*, t. 7, p, 621), que l'oxydation de l'aniline par l'eau oxygénée fournit, à côté d'autres substances, du p-amidophénol. Mais, dans ce travail, je n'ai trouvé aucune preuve sûre à l'appui de cette assertion. Pour avoir des renseignements à ce sujet, j'ai écrit à M. Prud'homme qui a bien voulu me faire savoir qu'il ne saurait affirmer la formation du p-amidophénol en partant de l'aniline et de l'eau oxygénée, vu qu'il n'a pas isolé cette substance, et qu'il ne l'a caractérisée que par la réaction colorée (Fe^2Cl^6,AzH^3).

(2) Nous reviendrons ultérieurement sur le rôle de l'aldéhyde formique dans cette réaction.

Dans les mêmes conditions, la paratoluidine a fourni du paranitrosotoluène (point de fusion, 48°5)

Trouvé : Az. . . . . . . 11,50 % Théorie : $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ AzO \end{cases}$ . . . . 11,57 %

Si on se rappelle le fait établi par Bamberger et Meimberg (1) que le permanganate de potasse transforme l'aniline en nitrobenzine, la série des produits d'oxydation de l'aniline — en ligne directe — paraît maintenant être tout à fait complète (2) :

$$C^6H^5AzH^2 \longrightarrow C^6H^5AzH(OH) \longrightarrow C^6H^5AzO \longrightarrow C^6H^5AzO^2$$

$$C^6H^5AzH(OH) \searrow C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ OH \end{cases} \searrow C^6H^4 \begin{cases} O \\ O \end{cases}$$

On voit que la marche de l'oxydation est essentiellement la même pour les bases que pour les alcools : les atomes d'hydrogène typiques sont remplacés l'un après l'autre par des oxhydryles.

Le paramidophénol — produit d'isomérisation de la phénylhydroxylamine — forme une branche latérale de produits d'oxydation, qui passe par la benzoquinone pour aboutir à d'autres corps.

Comme je l'ai montré antérieurement (3) par une réduction graduelle, on peut passer de la nitrobenzine, par la nitrosobenzine et la phénylhydroxylamine, à l'aniline. Les termes de cette série de produits de réduction se laissent isoler si l'on choisit convenablement les agents réducteurs. La série de produits d'oxydation que nous venons de dresser est l'inverse de cette série de réduction :

$$C^6H^5AzO^2 \rightleftarrows C^6H^5AzO \rightleftarrows C^6H^5AzH.OH \rightleftarrows C^6H^5AzH^2$$

Nous avons mentionné plus haut que, parmi les produits de l'action de l'acide hypochloreux sur l'aniline, se trouvent, à côté de l'azobenzine, du paramidophénol et de la quinonimide chlorée, d'autres substances encore. Une de celles-ci doit avoir une importance considérable pour la synthèse de certaines matières colorantes. Comme le paramidophénol, elle se forme en très petite quantité, chose qui s'explique facilement étant donné sa grande sensibilité par rapport aux agents oxydants. Nous avons même été surpris de l'avoir trouvée parmi les produits d'oxydation. Cette substance, c'est la paramidophénylamine $C^6H^5.AzH.C^6H^4.AzH^2$.

Comme le paramidophénol, la paramidophénylamine n'a pu être isolée à l'état pur (avec le point de fusion 75°), mais le sulfate peu soluble que nous avons obtenu, ainsi que la base mise en liberté de celui-ci ont donné les réactions typiques de la p-amidophénylamine d'une manière tellement nette qu'aucun doute ne peut subsister quant à la nature de la substance.

Ce produit d'oxydation trouve facilement sa place dans la série développée plus haut. Bamberger et Lagutt, ayant montré que la phénylhydroxylamine et l'aniline se combinent pour fournir de la p-amidodiphénylamine, il est facile de voir que, dans l'oxydation de l'aniline, cette substance peut se former par l'action d'une portion non attaquée de l'aniline sur la phénylhydroxylamine résultant de l'oxydation d'une autre portion de l'aniline :

$$C^6H^5AzH^2 \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5AzH(OH) \\ + C^6H^5AzH^2 \end{matrix} \longrightarrow C^6H^5AzHC^6H^4AzH^2$$

La présence de la p-amidodiphénylamine dans les produits d'oxydation de l'aniline explique expérimentalement le mode de formation de la phénylquinonimide par l'action du permanganate de potasse sur l'aniline :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzHC^6H^5 \\ AzH^2 \end{cases} \longrightarrow C^6H^4 \begin{cases} =AzC^6H^5 \\ =AzH \end{cases}$$

(1) *Berichte*, t. XXVI, p. 495. Indépendamment de nous, Prud'homme a obtenu le même résultat en oxydant l'aniline par l'eau oxygénée.

(2) Seule la phénylhydroxylamine n'a pas été isolée jusqu'à présent. Bien que sa formation intermédiaire puisse à peine faire l'objet d'un doute, nous espérons arriver à la démontrer d'une manière directe : nous croyons que, dans la synthèse des matières colorantes en partant des amines aromatiques, ce sont les hydroxylamines qui constituent les premiers termes d'oxydation comme, par exemple, dans la formation des indophénols en partant des p-diamines et des phénols :

$$\left\{ C^6H^4 \begin{cases} AzH(OH) \\ AzH^2 \end{cases} + C^6H^5 . OH \right\}$$

(3) *Berichte*, t. XXVII, p. 1550. Cette réduction, à savoir :

$$AzO^2 \longrightarrow AzO \longrightarrow AzH(OH) \longrightarrow AzH^2$$

a été réalisée dernièrement par Haber par électrolyse.

Elle explique aussi probablement la formation du précurseur des indulines, l'azophénine qui, suivant les recherches d'Otto Fischer et Hepp, est un dérivé quinonique voisin de la phénylquinonimide et appartenant au même type :

$$\underset{\text{Phénylquinonimide}}{C^6H^4\begin{matrix}=Az.C^6H^5\\=AzH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Azophénine}}{C^6H^5.HAz-C^6H^2(AzH.C^6H^5)\begin{matrix}=Az.C^6H^5\\=Az.C^6H^5\end{matrix}}$$

La série ainsi complétée de produits d'oxydation de l'aniline présente le tableau suivant (1).

$$C^6H^5.AzH^2 \longrightarrow C^6H^5.AzH.OH \longrightarrow C^6H^5.AzO \longrightarrow C^6H^5.AzO^2$$

$C^6H^5.AzH.OH \longrightarrow C^6H^4\begin{matrix}AzH^2\\OH\end{matrix} \longrightarrow C^6H^4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

$C^6H^5.AzH.OH \xrightarrow{+\ \text{aniline}} C^6H^4\begin{matrix}AzH^2\\AzHC^6H^5\end{matrix} \longrightarrow C^6H^4\begin{matrix}=AzH\\=AzC^6H^5\end{matrix} \longrightarrow$ Azophénine

Induline [pseudomauvéine etc. (= phénylphénosafranine)].

$C^6H^5.AzO \xrightarrow{+\ \text{aniline}} C^6H^5.Az = Az.C^6H^5$

La question de savoir si les phases qui mènent à la phéylquinonimide et aux indulines, marquent aussi la voie qui conduit à l'émeraldine et au noir d'aniline, doit encore faire l'objet de nouvelles recherches.

Composition des cendres de quelques matières tannantes brutes.

Par MM. W. K. Alsop et J. H. Yocum.

(*The Journal of the American Cheminal Society*, 1898, p. 338).

Nous ne croyons pas qu'on ait jamais publié d'analyses de matières tannantes brutes, indiquant non seulement la richesse de la substance en tannin, mais encore la composition des substances qui peuvent accompagner ce tannin dans le produit brut. Nous croyons utile de publier aujourd'hui les résultats de nos recherches sur la composition de ces produits au point de vue du tannin et des cendres, nous réservant d'exposer ultérieurement le résultat d'autres analyses concernant plus particulièrement les sucres et autres non-tannins solubles, les celluloses et la matière colorante rouge.

Dans le tableau ci-dessous, en ce qui concerne la teneur en tannin des écorces de chêne et de hemlock, les chiffres que nous donnons représentent la moyenne d'un nombre considérable d'analyses effectuées sur des échantillons de provenances très diverses.

---

(1) Les rapports génétiques entre les corps ci-dessus ne prévalent naturellement que dans des conditions d'oxydation. Le fait que, parmi les produits d'oxydation de l'aniline, on trouve fréquemment de l'azobenzine, mais plus rarement de l'azoxybenzine (qui se forme quantitativement par l'action de la phénylhydroxylamine sur la nitrosobenzine) indique clairement l'extrême rapidité de l'oxydation de la phénylhydroxylamine. Celle-ci se transforme si rapidement en nitrosobenzine que généralement cette dernière ne trouve pas de phénylhydroxylamine avec laquelle elle puisse se combiner pour former de l'azoxybenzine. Il y a ici concurrence de rapidité entre les réactions :

I. $C^6H^5.AzH.OH \longrightarrow C^6H^5.AzO$

II. $C^6H^5.AzH.OH + C^6H^5.AzO \longrightarrow C^6H^5.Az^2O.C^6H^5.$

De plus, la nitrosobenzine peut encore se combiner avec de l'aniline pour former de l'azobenzine.

La méthode de dosage du tannin que nous avons suivie est celle adoptée par l'*Association of Official Agricultural Chemists* pour 1897. Quelques remarques, au sujet de cette méthode, ne seront pas inutiles.

1. — L'*extrait total* est obtenu en épuisant l'écorce par l'eau bouillante et évaporant la solution. Le résidu laissé dans l'extracteur est compté comme *cellulose* et *matières insolubles*. On le dose d'ailleurs par différence. On peut obtenir une plus forte proportion d'extrait total si l'on fait un épuisement à l'alcool, et cet accroissement provient de la matière colorante rouge. Le résidu de l'extraction à l'eau n'est donc pas de la cellulose pure.

L'extrait total à l'eau chaude (96°C.) entraîne une forte proportion de la matière colorante rouge; mais cette matière peut être reprécipitée par refroidissement.

2. — Les *matières solides solubles* sont les produits solides dissous pendant l'extraction et solubles dans l'eau à 18°C. La matière colorante rouge est donc représentée par la différence entre l'extrait total et les matières solides solubles.

3. — Les *non-tannins* sont les matières solides de l'extrait non absorbables par la poudre de peau. Ils sont constitués en majeure partie par des glucosides de composition inconnue.

4. — Les *tannins* sont représentés par la différence entre les matières solides solubles et les non-tannins.

5. — L'*humidité* a été déterminée par dessication à 100°C.

6. — Dans le tableau II, les résultats indiqués $Al^2O^3 + Fe^2O^3$ représentent en pratique de l'alumine presque pure, car l'analyse complète du précipité n'a décelé que des traces de peroxyde de fer.

7. — Il est évident que l'extrait total comprend la portion des cendres solubles à l'eau. D'une façon générale, 3 parties d'écorce fournissent 1 partie d'extrait, et l'extraction à l'eau n'entraîne que 0,44 °/₀ de cendre.

TABLEAU I

COMPOSITION DE LA MATIÈRE TANNANTE

	Ecorce de châtaignier	Ecorce de châtaignier	Ecorce de hemlock	Ecorce de hemlock	Bois de quebracho	Extrait d'écorce de chêne
Nombre d'échantillons analysés	118	117	81	50	1	1
Extrait total	24,69	19,76	19,33	19,96	24,80	46,92
Matières solides solubles	20,36	16,26	15.40	18,11	19,20	45,96
Matière colorante rouge	4,33	3,50	3,93	3,85	5,60	0,96
Non tannins	9,81	8,21	6.74	8,44	3,64	20,29
Tannin	10,55	8,05	8,66	9,67	15,56	25,65
Humidité	10,83	9,73	11,57	13,75	11,60	53,17
Cellulose et matières insolubles	64,46	79,51	69,10	66,29	63,60	—

TABLEAU II

COMPOSITION DES CENDRES

	Ecorce de châtaignier	Ecorce de châtaignier	Ecorce de hemlock	Ecorce de hemlock	Bois de quebracho	Extrait d'écorce de chêne	Ecorce de chêne lavée	Ecorce de chêne lavée	Ecorce de hemlock lavée
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 1	N° 2	N° 3
Cendres	6,02	8,05	1,65	1,45	0,88	1,35	6,35	6,96	1,55
Carbone	0,77	0,11	0,23	0,59	0,11	1,57	0,15	0,15	—
Sable et silice	2,34	3,33	—	—	0,88	1,88	—	—	7,15
Sable	—	—	1,12	3,53	—	—	1,52	1,46	—
SiO^2	—	—	0,78	2,84	—	—	1,40	0,77	—
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$	0,08	0,86	3,07	3,86	0,64	5,59	0,71	0.55	2,05
MnO	1,26	0,33	2,26	4,09	0,10	2.21	0,58	0,28	2,41
CaO	52,63	58,24	52,52	49,35	61,27	19,15	57,42	60,50	53.97
MgO	1,18	1,77	1,98	2,92	4,56	2,38	0.56	1,13	1,68
K^2O	2,95	2,62	6,02	7,64	0,24	29,44	1,77	0,84	2.35
Na^2O	0,63	0,40	0,27	0,95	1,22	1,01	0,44	0.38	0,66
Cl	0,44	0,10	0.20	0,24	non dosé	non dosé	0,10	0,19	non dosé
SO^3	0,17	0,12	0,82	1,88	1,11	2,86	0,17	0.12	1,71
P^2O^5	0,64	1,13	2,62	2,94	0,50	3,72	0,51	0,15	1.98
CO^2	36,51	31,47	27,66	19,10	28,30	non dosé	33,88	33,15	25,50
	99,60	100,49	99,55	99,93	98,93	—	99,21	99,67	99,46

On remarquera que l'écorce de chêne fournit une proportion de cendres bien plus élevée que l'écorce de hemlock, et que la proportion de chaux y est également supérieure. Ceci est dû très certainement à ce que le hemlock ne croît pas dans les terrains calcaires.

VARIA

Inauguration des cours de l'École de physique et chimie industrielles.

L'Ecole de physique et de chimie industrielles a ouvert ses cours sous la nouvelle direction dont nous avons eu l'occasion d'entretenir nos lecteurs.

Comme nous l'avions dit, le Conseil municipal de la Ville de Paris ne pouvait donner un plus digne successeur au fondateur de son Ecole, le regretté Schutzenberger, qu'en choisissant M. Charles Lauth, ancien directeur de la manufacture de Sèvres. Il ne pouvait être question en effet de mettre à la tête de cette école qui doit fournir à nos industriels des chimistes et des électriciens instruits, un directeur qui n'aurait pas eu la compétence très spéciale indispensable.

On verra par le discours d'inauguration que nous publions comment le nouveau directeur, M. Ch. Lauth, comprend la tâche qu'il s'est engagé à remplir.

Voici ce discours :

MESSIEURS,

Mon premier devoir en prenant la direction de l'Ecole est de saluer la mémoire du savant illustre que je remplace ; je n'ai pas à retracer ici l'œuvre scientifique de Schutzenberger, je l'ai fait ailleurs. Mais c'est le lieu de rappeler le dévouement avec lequel il a travaillé à la création de notre Ecole, l'intelligente activité qu'il a mise à la conduire et à la développer, la bonté dont il a donné tant de preuves à ses élèves, l'intérêt qu'il leur a marqué, ici, et plus tard dans leur carrière. Je m'appliquerai en cela à suivre son exemple, comme à maintenir les rapports excellents qui existaient entre vous et lui. Ce sera, je le crois, le moyen de me montrer digne de la confiance qu'on m'a témoignée en me mettant à la tête de cet établissement.

Je dois ensuite remercier M. Gariel qui a bien voulu accepter la direction intérimaire de l'Ecole ; il a apporté dans ces fonctions toutes les qualités d'administrateur qui le font si justement apprécier partout : il a étudié la marche de tous les services, introduisant l'ordre et la méthode où ils lui semblaient faire défaut, réglant l'emploi du temps de la façon la plus rationnelle et la plus fructueuse. Les réformes qu'il a introduites et que je connais dans leurs lignes principales, je les accepte ; l'expérience a prouvé déjà qu'elles répondaient à des besoins réels ; si, comme toutes choses, elles laissent place à des perfectionnements, je vous demande quelque crédit pour les voir à l'épreuve, et les rendre plus efficaces, de concert avec vous et avec lui puisqu'il veut bien, ce dont je me félicite, nous rester comme Directeur des études.

Avant de vous indiquer les vues que j'apporte pour la direction de l'Ecole, je veux faire appel à votre concours amical et à toute votre bonne volonté ; je trouve ici une réunion d'hommes distingués, de savants éminents dont je connais la haute valeur et le dévouement à leurs fonctions ; plusieurs d'entr'eux sont mes amis ; bientôt, je l'espère, Messieurs, vous le serez tous. Cordialement, animés des mêmes sentiments, nous nous consacrerons à la prospérité de l'Ecole. A cet effet, je me mettrai en rapports suivis avec chacun de vous, je m'éclairerai de vos conseils et nous examinerons ensemble ce qui peut être amélioré pour faire de nos jeunes gens des hommes vraiment utiles à l'industrie.

Ce sont, en effet, des industriels que nous devons faire ; je sais que nous sommes sur ce point en parfaite communauté d'idées. Permettez-moi cependant de rappeler à ce sujet les origines de notre établissement.

J'avais été, en 1878, élu Rapporteur du jury international ; en rendant compte au gouvernement des impressions qui résultaient pour moi de l'étude de l'Exposition, je constatais non seulement les progrès réalisés par nos rivaux étrangers dans les arts chimiques, mais encore le déclin de notre propre industrie et l'arrêt que subissait le proverbial génie inventif de la France ; j'en étudiais les causes et je n'hésitais pas à dire que la principale à mes yeux résidait dans notre mode d'enseignement de la Science. « Il n'existe pas, disais-je, un seul établissement où l'on enseigne la chimie pour elle-même ; cette déchéance deviendra un effondrement si l'on n'y remédie. » Le remède que je proposais était la création d'une Ecole nationale de chimie. L'Etat, pour des raisons budgétaires, ne put donner suite à ce désir ; mais le Conseil municipal de Paris, toujours à la tête des idées de réformes et de progrès, reprit le projet. Le programme que j'avais développé fut adopté intégralement en ce qui concerne l'étude de la chimie ; et le Conseil municipal l'étendit

aux études de physique que je n'avais pas eues en vue. Telle est l'origine de l'Ecole de physique et de chimie industrielles.

Depuis cette époque le mouvement ne s'est pas arrêté en France : M. Haller a créé l'Institut chimique de Nancy, M. Friedel, plus récemment, l'Ecole de la Sorbonne; je me réjouis de voir enfin se développer cet enseignement pratique que j'ai si souvent réclamé; sous l'impulsion de maîtres aussi éminents, il ne pourra que donner d'importants et excellents résultats.

Notre Ecole diffère de ces fondations nouvelles par deux points essentiels :

1° Par l'étude simultanée qu'on y poursuit de la physique et de la chimie;

2° Par le caractère industriel de vos leçons.

L'étude simultanée de la physique et de la chimie donne aux élèves qui sortent d'ici un caractère original, une valeur spéciale. Chimistes ou physiciens, ils possèdent un ensemble de connaissances qui doit augmenter leur valeur industrielle : les physiciens ont des notions suffisamment développées de la chimie pour résoudre les problèmes qui se présentent journellement dans les applications de leur science; les chimistes, de leur côté, par la connaissance des instruments de physique employés dans l'industrie, par l'habitude qu'ils ont acquise de se servir des appareils de mécanique ou d'électricité, sont à même de joindre à leur spécialité les fonctions d'ingénieurs.

Et cependant, si j'en crois les renseignements qui me sont parvenus, malgré tous vos efforts et la valeur de votre enseignement, le but visé par les fondateurs de l'Ecole n'est pas complètement atteint : beaucoup de nos élèves, au lieu de rechercher des situations industrielles, se dirigent plus volontiers du côté de l'enseignement ou vers des carrières administratives dans lesquelles ils trouvent assez facilement l'utilisation de leurs connaissances. Ce résultat serait dû en partie aux difficultés qu'ils rencontrent pour entrer dans l'industrie : les positions offertes sont rares; beaucoup de manufacturiers méconnaissent encore la nécessité de mettre des hommes de science à la tête de leurs établissements; d'autres reprochent à nos physiciens et à nos chimistes d'avoir des connaissances pratiques insuffisantes. Je m'appliquerai à dissiper ces erreurs, à nous créer de plus nombreux débouchés, à me mettre en rapport avec les grands établissements de France, à leur faire mieux connaître et apprécier la valeur de nos élèves.

Mais il convient de tenir compte des observations et des critiques qui nous sont adressées et de ne jamais perdre de vue que notre école est une école industrielle : elle ne doit pas avoir pour but de faire concurrence à la Sorbonne, ni de créer des professeurs ou des docteurs; elle doit donner à l'industrie un secours qui lui fait défaut aujourd'hui.

Est-ce à dire que je désirerais imprimer à votre enseignement un caractère purement empirique? Bien différente est ma pensée : l'industrie ne peut, de nos jours, prospérer qu'à la condition d'être établie sur des bases scientifiques; nos élèves doivent donc être des savants. Mais ce que nous avons à chercher plus particulièrement ici c'est à développer chez eux la tournure d'esprit qui constitue l'industriel, à leur faire connaître les méthodes et les besoins de l'industrie, surtout, à leur faire aimer les choses de l'industrie.

Ils doivent recevoir chez nous les connaissances mathématiques qui sont indispensables à la solution des questions industrielles, mais il ne conviendrait pas de diriger leurs esprits vers l'étude des problèmes de théorie pure.

Les physiciens sont mis par vous au courant de toutes les parties de leur science, mais il est non moins indispensable que dans vos laboratoires ils soient habitués au maniement courant des instruments qu'ils auront ultérieurement à construire ou à perfectionner; plus vous vous appliquerez à développer cet enseignement pratique, mieux vous atteindrez le but de l'Ecole. Sans m'étendre sur les carrières qui sont ouvertes à l'activité des physiciens, laissez-moi vous rappeler que l'électricité et l'électrochimie réclament de toutes parts des praticiens savants; tâchons de développer largement l'enseignement de ces branches de la physique dans lesquelles la France a une avance marquée sur ses rivaux : la haute compétence des savants éminents qui m'entourent ne peut que l'accentuer encore.

En ce qui concerne l'étude de la chimie, soyons pénétrés de cette idée qu'une usine de produits chimiques n'est autre chose qu'un grand laboratoire scientifique. Le programme que vous suivez est excellent : tout au plus convient-il de le développer sur quelques points. A côté de l'analyse minérale et de l'analyse organique dont chaque jour les élèves auront besoin dans leur carrière, il sera bon de donner une plus grande importance à l'étude des analyses industrielles. Vous les mettez, par un choix judicieux, au courant des préparations des substances les plus variées : il sera utile de leur faire connaître les méthodes industrielles les plus caractéristiques, les problèmes qui se présentent journellement dans les fabrications, les procédés de dosages, les évaluations de rendements, les discussions de prix de revient, etc.

Un point sur lequel j'appelle particulièrement votre attention c'est l'intérêt qu'il y aurait à spécialiser rapidement nos jeunes chimistes de façon à les diriger du côté des industries pour lesquelles ils montreraient des aptitudes et un goût déterminés; nous ne pouvons assurément songer à former ici des savants capables, en quittant l'Ecole, de diriger une usine, ce que d'ailleurs ne

permettrait pas leur âge ; mais ne pourraient-ils, au sortir de nos mains, être plus aptes à rendre des services immédiats dans les établissements où ils se présenteront s'ils étaient déjà au courant des fabrications qu'on y exploite ?

Et puisque nos élèves sont destinés à devenir des manufacturiers, ne pourrions-nous même chercher à leur faire donner ici quelques notions sur la législation des brevets d'invention, le droit industriel, les rapports des patrons et des ouvriers ?

Je n'ignore pas que ce programme est irréalisable à l'heure qu'il est, et que, malgré toute votre bonne volonté, le temps vous manquerait pour le remplir. Nous chercherons ensemble les moyens de réussir : soit en allégeant certaines parties des programmes communs aux physiciens et aux chimistes, soit en diminuant ou même en supprimant les heures d'études, au profit des heures de laboratoires, soit enfin en changeant un peu les conditions d'admissibilité à l'Ecole, ce qui permettrait de modifier quelques-uns de nos cours.

L'un des moyens les plus pratiques d'atteindre rapidement le but que je vise serait d'engager nos jeunes gens à profiter de la quatrième année qui a été créée récemment à l'Ecole. Jusqu'ici peu d'entr'eux s'y sont présentés. Est-ce, comme on me l'affirme, parce qu'ils n'y jouissent plus de l'indemnité qui leur est accordée au cours des trois années précédentes ! Cela me paraît inadmissible : partout ailleurs, les élèves au lieu d'être appointés paient au contraire une rétribution pour leurs études ; il ne serait donc pas excessif de demander aux nôtres de savoir se priver de cette subvention pour la quatrième année : la valeur que leur donnera un supplément d'instruction compensera ce léger sacrifice et facilitera singulièrement leur entrée dans l'industrie. J'étudierai d'ailleurs cette question avec soin et je ferai mes efforts pour la résoudre au mieux de leurs intérêts.

Peut-être aussi cette rareté tient-elle à ce que l'enseignement de la quatrième année n'a pas eu jusqu'ici de programme bien déterminé ? Je pense que ce devrait être une année de *spécialisation*, comme je le disais tout à l'heure, c'est-à-dire une période pendant laquelle les élèves étudieraient plus particulièrement les industries auxquelles ils se destinent (produits chimiques, pharmaceutiques, teinture et impression, matières colorantes, etc.). L'enseignement comprendrait exclusivement des travaux de laboratoire et des conférences techniques et comme il sera difficile de trouver, chez un savant, fût-il le plus distingué, un ensemble de connaissances qui lui permette de professer des sujets aussi variés, je chercherai à attirer ici des hommes de science, qui auront fait leurs preuves dans l'industrie ; ils seraient heureux, je n'en doute pas, d'exposer dans des séries de conférences le résultat de leurs études et de nous faire profiter de leur expérience. En ce qui concerne les travaux de laboratoire, il sera bon que les élèves ne puissent entreprendre de travaux originaux que sous la direction et avec l'approbation de leur professeur. Nul, plus que moi, ne désire voir se développer chez nos jeunes gens l'esprit d'initiative et l'amour des recherches, mais il serait dangereux de les abandonner à eux-mêmes alors que, peu expérimentés encore, incapables de juger l'importance d'une question, ils seraient exposés à consacrer un temps considérable à des études et à des expériences sans intérêt réel.

Je ne veux pas terminer cet exposé sans vous dire un mot de la reconstruction de l'Ecole. Je ferai tous mes efforts pour que les travaux soient entrepris et menés aussi rapidement que possible : je m'entendrai avec chacun de vous pour que satisfaction soit donnée aux besoins de votre enseignement. La Ville a généreusement voté les fonds nécessaires, mais il n'en faudra pas moins procéder avec économie, ne pas élever de palais et se rappeler qu'avec les modifications rapides qui s'introduisent dans les méthodes de travail, nous pouvons être amenés à transformer à bref délai les installations de nos laboratoires.

Dans un autre ordre d'idées je m'appliquerai à chercher les moyens de rendre moins pénibles les obligations et les préoccupations du service militaire.

Vous voyez, Messieurs, que j'arrive ici avec les plus grandes ambitions pour l'Ecole. Grâce à vous, nous pouvons espérer voir nos industries reprendre le rang qu'elles ont si longtempe occupé ; nos élèves sortiront d'ici armés de toutes pièces pour la lutte contre l'étranger.

C'est dans ces sentiments que je fais appel non seulement à votre bonne volonté, mais encore à votre patriotisme.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 29 août. — Mesures à prendre pour l'uniformisation des méthodes et le contrôle des instruments employés en physiologie. Note de M. Marey.

— M. H. Cros donne lecture d'un mémoire « Sur l'analyse qualitative de divers corps, obtenue au moyen d'écrans de verres colorés.

— Observations de la comète D.Q. Witt faites à l'Observatoire de Toulouse, à l'équatorial Brunner de 0,25 m. d'ouverture, par M. F. Rossard.

— Observations de quelques étoiles filantes apparues dans les nuits des 9, 10, 12, 13, 14, 16, 18 août, par M[lle] D. Klumpke.

— Modification des pressions intérieures exercées dans les récipients clos et vides et soumis aux influences de courants électriques. Note de M. G. Seguy.

— Modifications des organes dans la course de soixante-douze heures en bicyclette, étudiée par la phonendoscopie. Note de MM. A. Bianchi et F. Regnault.

Le phonendoscope est basé sur ce fait qu'une vibration se propage d'un point à un autre dans un milieu homogène, mais qu'elle est arrêtée au passage d'un corps à un autre de densité plus faible. Au moyen de cet appareil, on a pu dessiner les contours des organes chez le sujet debout, en trois à cinq minutes. L'examen fait sur les concurrents de la course de 72 heures en bicyclettes a démontré que le foie, la rate, l'estomac avaient diminué de volume. Les coureurs ont perdu 4 à 5 kilogrammes. Les poumons et le cœur se sont dilatés. Il y a eu un mouvement d'ascension des organes, cependant ils reprennent rapidement leur place après la course, à l'exception du poumon droit qui reste élevé et de l'estomac qui conserve sa forme besace.

Séance du 5 septembre. — M. Mascart en présentant à l'Académie les Annales du Bureau central météorologique pour 1896 y signale un mémoire important de M. Brillouin sur la formation des nuages.

— Observations de la planète Witt (1898, août 14), faites à l'observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de 0,318 m., par M. F. Sy.

— Sur un siliciure de tungstène. Note de M. E. Vigouroux.

En chauffant au four électrique 100 parties de silicium et 230 parties d'oxyde de tungstène, le corps formé est très lourd, cristallisé ; sa densité est égale à 10. Il fond au four à réverbère fortement chauffé, est attaqué à haute température par le chlore sec, le brome, l'iode et l'oxygène. Il n'est pas attaquable par les acides ni à chaud ni à froid. Un mélange d'acide azotique et fluorhydrique l'attaque même à froid, sa composition répond à la formule Si^3Tu^2.

— Sur l'arhinolemur, genre du tertiaire de Parana, représentant un type nouveau de la classe des mammifères. Note de M. Ameghino.

Ce nouveau type d'animal tertiaire du genre mammifère présente des particularités remarquables qui ne permettent pas de le classer dans les genres aujourd'hui connus. Il parait, par certains caractères de la tête, se rapprocher des chauves-souris, tandis que par d'autres, il se rapproche des lémuriens. D'autre part, il présente une cavité préorbitaire et une cavité latérale sur les branches mandibulaires qui sont propres aux reptiles ; enfin l'oblitération complète du nez n'a encore été rencontrée ni chez les mammifères ni chez les reptiles.

— Sur la structure anatomique de la tige de betterave. Note de M. G. Fron.

— Sur la toxicité des sels de cuivre à l'égard des végétaux supérieurs. Note de M. H. Coupin.

Voici les équivalents toxiques de quelques sels de cuivre pour les végétaux supérieurs.

Bibromure de cuivre	0,004875	Acétate de cuivre	0,005714
Bichlorure de cuivre	0,005000	Nitrate de cuivre	0,006102
Sulfate de cuivre	0,005555		

L'équivalent toxique est le poids minimum des sels qui, dissous dans 100 parties d'eau, tuent la plantule.

— Les tufs de la Gaubert (Dordogne). Note de M. E. Rivière.

Les tufs de la Gaubert contiennent des fragments de feuilles qui semblent appartenir ou être comparables à des espèces rencontrées dans des terrains qui diffèrent notablement par leur âge ; le pliocène de Meximieux et le miocène du Groenland.

— M. Ch. Guérin adresse une note relative au magnétisme terrestre.

— M. T. Tiffereau adresse une note relative à un mode de production artificielle du carbone.

Séance du 12 septembre. — Les prairies dans les étés chauds et secs. Note de M. Ad. Chatin.

Dans cette note, l'auteur indique un certain nombre de plantes résistantes et remontantes susceptibles de fournir un bon fourrage ; il signale, comme fourrage d'avenir, le *geranium pyrenaicum* qui commence à être fort répandue en Seine-et-Oise.

— Observation d'une aurore boréale. Note de M. H. Deslandres. Les rayons avaient une couleur verte que M. H. Deslandres attribue au crypton qui possède une radiation verte signalée par M. Berthelot.

— Sur la cristallisation des sulfures anhydres de calcium et de strontium. Note de M. Mourlot.

C'est au four électrique que l'auteur a obtenu les sulfures de calcium et de strontium cristallisés dans le système cubique. Ces sulfures ont été obtenus soit directement soit par fusion et refroidissement des sulfures amorphes.

— Sur un carbure double de fer et de tungstène. Note de M. P. Williams.

Ce carbure a été obtenu au four électrique à l'aide d'un mélange d'acide tungstique de fer et de charbon. Il a pour formule :

$$2Fe^3C.\ 3Tu^2C$$

Sa densité à + 18° est 13,4 et il est très magnétique.

— Sur l'extraction industrielle de la thorine. Note de MM. Wyrouboff et Verneuil.

Le minerai, quel qu'il soit d'ailleurs, est attaqué par l'un des procédés connus. Supposons qu'il s'agisse de monazite et que l'attaque ait été faite avec de l'acide sulfurique. C'est le cas le plus désavantageux, à cause de la grande difficulté d'éliminer les acides sulfurique et phosphorique. Le produit de l'attaque est dissous dans l'eau, qui doit demeurer suffisamment acide pour ne pas précipiter de phosphate. La liqueur claire est décantée le lendemain et précipitée par la moitié de l'acide oxalique nécessaire à la précipitation totale.

Les oxalates qui entraînent toujours dans ces conditions une certaine quantité de phosphate, sont lavés jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction de l'acide phosphorique. Ils sont traités à chaud par une solution de carbonate de soude à 10 °/₀ jusqu'à transformation complète en carbonates, puis la liqueur surnageante est additionnée de lessive de soude pour précipiter complètement la thorine qu'elle tient en dissolution. On lave les carbonates pour enlever l'acide oxalique et on le dissout dans l'acide chlorhydrique employée sans excès. Si l'attaque par le carbonate de soude n'a pas été poussée à fond, il reste un faible résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, riche en thorine, qu'on laisse au fond du bac et qu'on traite à part après un certain nombre d'opérations.

La liqueur chlorhydrique est traitée par du peroxyde de barym délayé dans l'eau et ajouté par petites portions jusqu'à ce que la solution ne donne plus de précipité par l'eau oxygénée. Le précipité, coloré en rouge orangé par du peroxyde de cérium, renferme la totalité de la thorine, avec 20 à 30 °/₀ des autres terres rares ; il est recueilli sur une toile, grossièrement lavé et dissous à froid dans l'acide chlorhydrique concentré. La solution, dont on élimine le baryte par la quantité suffisante d'acide sulfurique, est additionnée d'assez d'eau pour former une solution à 15 °/₀ d'acide, puis précipitée par l'acide oxalique ; les oxalates, lavés jusqu'à disparition du fer, sont traités par une solution aussi concentrée que possible de carbonate d'ammoniaque, auquel on ajoute la quantité nécessaire d'ammoniaque pour la ramener à l'état de carbonate neutre. En organisant méthodiquement un épuisement dans deux ou trois vases de grès, on enlève rapidement la totalité de la thorine, qui entraîne avec elle environ 7 °/₀ des autres terres et spécialement des terres de l'yttria.

La solution ammoniacale de ces oxalates est précipitée par la soude, le précipité lavé par décantation, jusqu'à disparition d'acide oxalique, puis dissous à froid dans la quantité juste suffisante d'acide azotique.

La solution est versée dans la quantité d'eau nécessaire pour former une liqueur à 2 °/₀ de thorine et précipitée par l'eau oxygénée. Pour 1 kilogramme de thorine, il faut 7 à 8 litres d'eau oxygénée à 10 volumes.

Le précipité volumineux est égoutté sur une toile et lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'ammoniaque. La liqueur filtrée et les eaux de lavage qui contiennent encore un peu de thorine sont mises à part pour être traitées ultérieurement. Jusqu'à ce moment de la préparation, il est inutile de se servir de réactifs purs ; l'eau courante, les acides du commerce conviennent très bien. En effet, quelques soins qu'on prenne dans une fabrication en grand, on n'évite pas les impuretés qu'ils vaut mieux enlever à la fois dans une dernière opération.

La thorine que l'on a ainsi obtenue contient environ 0,1 °/₀ de cérium ; si donc on tient à l'avoir tout à fait pure, on redissout le précipité à chaud par l'acide azotique concentré et l'on traite une seconde fois par l'eau oxygénée. Cette fois, elle est tout à fait exempte de cérium, mais elle contient encore de l'acide sulfurique et de la chaux. On la dissout dans HCl, on précipite par de l'acide oxalique, on décompose à froid l'oxalate par de la soude aussi pure que possible, on lave l'hydroxyde qui retient beaucoup d'alcali, on le dissout dans l'acide chlorhydrique pur et l'on précipite par l'ammoniaque. Après un lavage complet, il n'y a plus qu'à dissoudre dans l'acide azotique pur et évaporer la solution à cristallisation pour obtenir du nitrate pur. Il est bien entendu que tous les lavages doivent être faits avec de l'eau distillée.

— Sur la constitution des matières humiques. Note de M. C. André.

Il résulte de cette note que la matière azotée qui constitue les substances humiques est constituée par des composés du type amide, mais dont la nature est variable et n'est pas la même pour toutes les terres qui en sont formées.

— Sur la transformation des variations lumineuses en reliefs mobiles. Note de M. Dussaud.

— Sur une nouvelle Coccidie à microgamètes ciliés. Note de M. L. Léger.

— Influence de la lumière sur la forme et la structure des rameaux de la vigne vierge et du lierre commun. Note de M. Maige.

— Sur l'adhérence des bouillies cupriques utilisées pour combattre les maladies cryptogamiques de la vigne. Note de MM. Guillon et Gouirand.

En résumé : 1° Les bouillies, surtout celles à la soude ou au savon, doivent être employées aussitôt après leur préparation. 2° Ces différentes bouillies peuvent être classées, au point de vue de l'adhérence dans l'ordre suivant : 1° Bouillie au savon. 2° Bouillie à 2 °/₀ de bicarbonate de soude. 3° Bouillie au carbonate de soude. 4° Bouillie à la chaux et au carbonate de potasse ; eau céleste ; verdet gris. 5° Bouillie à la gélatine. 6° Bouillie à la mélasse. 7° Verdet neutre. — Les bouillies sont en général d'autant plus adhérentes qu'elles sont plus rapprochées de la neutralité.

Séance du 19 septembre. — Sur la recherche et la valeur clinique de l'agglutination du bacille de Koch par le sérum sanguin de l'homme. Note de MM. S. Arloing et P. Courmont.

La séro-agglutination peut fournir avec rapidité un élément d'information très important dans le diagnostic précoce de la tuberculose, et même elle peut permettre de déceler cette dernière dans des cas où elle serait masquée par une autre affection.

— Observations des éléments de la comète Perrine-Chofardet. Note de M. G. Fayet.

— Observations de la comète Perrine-Chofardet faite au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux. Note de MM. L. Picart et Courty.

— Observations de la comète 1898 (Perrine-Chofardet) faites à l'observatoire de Besançon (équatorial coudé). Note de M. L. J. Gruey.

— Résumé des observations solaires faites à l'Observatoire royal du collège romain pendant le premier semestre 1898, par M. P. Tacchini.

— Sur les colorations des émaux de grand feu de porcelaine. Note de MM. Le Chatelier et P. Chapuy.

Voici la gamme des colorations que peuvent produire les divers métaux dans les couvertes cuites au four à porcelaine.

Chrome	Violet (O) Bleus (O) Vert, Jaune, Orangé (O) Rouge (O).
Cobalt.	Bleu, Vert (R) Rose (R).
Cuivre.	Bleu, Vert, Jaune, Rouge.
Didyme	Violet (R) Bleu (R) Vert (R).
Erbium	Violet (R) Bleu (R) Vert (O) Rouge (O).
Fer.	Bleu (R) Verts (R) Jaune, Rouges (R).
Lanthane	Violet (R) Bleu (R).
Manganèse	Violet (O) Bleus (O) Verts, Jaune, Rouges.
Molybdène	Violet (O) Bleus (O).
Néodyme.	Violet (R) Bleu (R) Vert (R).
Nickel.	Violet (O) Bleu (O) Vert, Jaune, Rouge (O).
Titane.	Violets (R) Bleu (R) Verts (R) Jaune, Rouge (R).
Tungstène	Violet (R) Bleus (R) Jaune, Rouges (R).
Thallium	Bleu (R) Vert (R).
Thorium.	Bleu (R) Vert (R).
Vanadium	Bleu (O) Vert (O) Jaune (O).

R désigne feu réducteur — et O feu oxydant.

Voici la composition de quelques couvertes.

	Bleu d'Erbium	Vert d'Erbium	Rouge d'Erbium
SiO^2	42,5	32,5	60,8
Al^2O^3	8,8	6,2	11,6
CaO	1,5	4,9	1,1
BaO	26,0		18,5
K^2O	0,5	0,4	0,7
Na^2O	1,7	0,9	1,9
Bo^2O^3	5,4		
ErO	13,7	9,4	5,3
ZnO		46,8	

	Violet de Néodyme	Bleu de Néodyme	Vert de Néodyme
SiO^2	59,9	63,5	47,3
Al^2O^3	10,8	11,8	9,3
CaO	2,0	1,4	1,3
SrO	11,8	17,3	
K^2O	0,7	0,6	0,5
Na^2O	1,8	1,3	1,8
NeO	1,3	4,2	5,8
BaO			27,9
Bo^2O^3			6,0

Les colorations obtenues dans ces essais sont inégalement franches.

— Influence de la pesanteur et de la lumière sur l'organisation dorsiventrale des rameaux dans les inflorescences. Note de M. H. Ricome.

— Sur les ascensions exécutées le 8 juin 1898, à l'occasion de la quatrième expérience internationale. Note de MM. Hermite et Besançon.

Séance du 26 septembre. — Sur les changements survenus dans la grande nébuleuse de la ceinture d'Andromède. Note de M. G. Rayet.

— M. Ch. V. Zenger donne lecture d'une note intitulée : « Imitation des phénomènes solaires par des décharges électriques dans un espace rempli de gaz et de poussières ».

— Sur une théorie géométrique des compas de marine. Note de M. S. H. Ravier.

— Sur la convergence des réduites de la fonction exponentielle. Note de M. H. Padé.

— Action de la chaux et du carbonate de calcium sur certaines matières humiques naturelles. Note de M. G. André.

La chaux, le carbonate de calcium produisent un dégagement notable d'azote ammoniacal quand on les chauffe à 100° avec des terres riches en humus (terreau, tourbe, terre de bruyère). L'eau seul fournit aussi une quantité d'ammoniaque qui n'est pas négligeable. Une forte proportion d'azote reste en solution dans le liquide calcique filtré.

— Sur l'œolosomine. Note de M. A. B. Griffiths.

Il y a dans les cellules de l'*œolosoma tenebrarum* un pigment vert qui possède les propriétés respiratoires. Le pigment est soluble dans les acides. Sa solution filtrée est évaporée à sec, le résidu est dissous dans HCl, puis évaporé de nouveau à sec. C'est un corps amorphe qui est vert avec les acides, pourpre avec les alcalis ; il ne donne pas de bandes d'absorption au spectroscope. Il est représenté par la formule $C^{420}H^{630}Az^{103}FeS^2O^{152}$.

L'œolosomine existe sous deux états, l'état oxydé et l'état réduit.

— L'assimilation chlorophyllienne chez les plantes du littoral. Note de M. Ed. Griffon.

Les feuilles des plantes marines subissent une réduction sous l'influence du sel marin ; l'assimilation y est moindre que pour les feuilles comparables de la même espèce croissant dans l'intérieur des terres.

— Observation d'une aurore boréale à Göttingen (Hanovre), le 9 septembre 1898. Note de M. B. Violle.

— Sur une observation du rayon vert au moment du lever du soleil, par M. de Maubeuge.

— M. Al. B. Mac Dowall adresse une note relative aux lois des pressions barométriques.

— M. Chudeau adresse une note relative au poids maximum imposé à chaque type animal, soit par la pesanteur, soit par les diverses fonctions de nutrition.

— M. P. Apérie adresse une note « Sur une nouvelle méthode thérapeutique, fondée sur l'emploi de la lumière solaire ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 14 septembre 1898.

M. Albert Scheurer donne lecture d'une étude qu'il a faite en 1878, en collaboration avec M. M. Lévy, sur une cuve de vaporisage, dans laquelle la vapeur était admise par le haut.

L'idée d'introduire la vapeur dans les cuves de vaporisage, par la partie supérieure de l'appareil, appartient à M. Rosenstiehl.

Ce principe nouveau fut appliqué dès l'année 1878, avec succès dans la maison Scheurer-Rott et Cie.

L'essai qui fait l'objet de la note soumise au comité porte sur la consommation de vapeur, sur la vérification des moyens de réglage et la régularité de marche de l'appareil, enfin sur une tentative de détermination directe du degré hygrométrique du fluide confiné dans la cuve.

Le comité demande l'impression de ce travail au Bulletin.

Rapport présenté au nom du comité de chimie, sur les titres de M. le professeur Ad. von Bayer, à l'obtention du prix n° 11 du programme : « Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie ».

Par **M. Nœlting** (1).

(*Séance du* 25 *mai* 1898).

Messieurs,

Les travaux scientifiques de M. A. von Bayer sur le groupe de l'indigotine s'étendent sur une période de presque vingt années.

Commencés dès 1865, ils ont été poursuivis sans relâche jusqu'en 1884, et, pendant ce temps, un grand nombre de synthèses de cette matière colorante importante ont été réalisées. Ce n'est cependant qu'en 1897 que la production industrielle de l'indigo, poursuivie depuis 1880 par la Badische Anilin- und Soda-Fabrik sans trève et sans repos, a pu être réalisée d'une manière véritablement pratique. C'est un des plus beaux triomphes de cette union intime de la science et de l'industrie, qui caractérise le XIXe siècle.

Le succès industriel final est dû à une découverte d'un autre savant, arraché à la Science par une mort prématurée, M. Heumann, professeur au Polytechnicum de Zurich, qui trouva un mode de préparation économique de l'acide indoxylique. Cet acide lui-même, et sa transformation en indigo, avaient été trouvés, dès 1882, par M. von Bayer ; son nouveau mode de préparation au moyen de l'acide anthranilique, par M. Heumann, date de 1890. Il n'a pas fallu moins de sept années de recherches patientes et dispendieuses pour le faire passer du laboratoire dans la pratique. Comme la sagacité des savants, la persévérance et l'habilité des chimistes industriels de la Badische sont au-dessus de tout éloge.

La première synthèse de l'indigotine fut réalisée par M. Bayer (en collaboration avec son élève, M. Emmerling) en 1870. En chauffant l'isatine avec le chlorure de phosphore, le chlorure d'acétyle et le phosphore, il obtint de petites quantités de cette matière colorante. La synthèse n'était pas complète, car l'isatine n'avait été obtenue, en ce moment, que par oxydation de l'indigotine elle-même, et le procédé donnait un faible rendement. Quelques années plus tard, M. Bayer obtint l'oxindol, au moyen de l'acide phénylacétique, et réussit à le transformer en isatine. La synthèse complète était donc réalisée, au point de vue scientifique. En même temps, le procédé de transformation de l'isatine en indigo fut sensiblement perfectionné. Par un traitement au perchlorure de phosphore, l'isatine, donna le chlorure d'isatine, et celui-ci par réduction se transformait assez nettement en indigo. Il n'y avait pourtant aucune chance que ce procédé pût jamais devenir industriel.

Enfin, l'année 1880 apporta la première synthèse réellement industrielle.

M. Bayer trouva que l'acide orthonitrophénylpropiolique

$$C_6H_4 \begin{cases} -\,C \equiv C - COOH \\ -\,AzO^2 \end{cases}$$

traité pas des réducteurs alcalins, fournit l'indigotine avec un rendement satisfaisant. Le procédé, toutefois, était trop dispendieux pour préparer l'indigo industriellement, et, malgré tous les efforts de la Badische, il ne put encore devenir pratiquement rémunérateur.

Mais si l'acide propiolique ne put servir à préparer l'indigo en substance, il permit de le produire directement sur le tissu, et bien des milliers de pièces ont été imprimées en Alsace d'après ce procédé.

M. Bayer réussit ensuite à transformer l'acide orthonitrophényl-propiolique en acide indoxylique et indoxyle, lesquels, par oxydation, fournissent aussi de l'indigo.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, juin-juillet 1898.

Il trouva encore (en commun avec son élève, M. Drewsen) une synthèse toute différente au moyen de l'orthonitrobenzaldéhyde.

Cette dernière a été appliquée à la production de l'indigo sur tissu par la maison Kalle, dout le sel d'indigo est employé dans nos fabriques.

La fabrication industrielle de l'indigo en substance n'était toujours pas atteinte.

Enfin, en 1890, M. Heumann réalisa une nouvelle synthèse de l'acide indoxylique en partant de l'acide anthranilique, et ce procédé, après sept années d'études, est enfin entré dans le domaine de la pratique.

La brillante synthèse réalisée par la Fabrique Badoise qui vient de jeter sur le marché l'indigo artificiel, quel que soit son mérite, est si intimement liée avec les travaux de M. von Bayer, dont elle dérive, que la part qui revient à ce savant, dans cette découverte, en fait le premier initiateur.

En raison de l'importauce inusitée d'un pareil progrès, le comité de chimie vous propose de décerner à M. von Bayer le prix n° 11 « Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie ». Vous récompenserez ainsi, en même temps, les efforts de la science pure et ceux de l'industrie (1).

Rapport présenté au nom du comité de chimie, sur les titres de la Badische Anilin und Soda Fabrik à l'obtention du prix n° 21 du programme : « Médaille d'honneur pour l'introduction de l'indigotine artificielle dans le commerce, à un prix qui lui permette de concourir avec les indigos naturels dans toutes leurs applications ».

Par **M. Albert Scheurer** (2).

Séance du 25 *mai* 1898.

Messieurs,

Il n'est pas de question, dans le domaine des colorants artificiels, qui ait excité à un plus haut point la sagacité des chercheurs.

Tandis que l'alizarine naturelle se voyait détrônée en peu d'années par l'alizarine de synthèse, l'indigo semblait défier, à jamais, les tentatives des chimistes les plus versés dans la science des colorants.

Les travaux d'approche auxquels ils se sont livrés sont innombrables. On a peine à se rendre compte de l'immensité des efforts faits dans cette direction et des sommes énormes dépensées pour atteindre un résultat demeuré insaisissable pendant plus de trente ans.

On était arrivé à produire des corps susceptibles de donner naissance à l'indigo dans des conditions déterminées, comme le bleu propiolique et le sel d'indigo de Kalle, mais le premier exigeait une préparation du tissu au xanthate de soude, le second un passage en soude caustique. Ces corps fort intéressants ont rendu de grands services dans l'industrie de l'impression en lui permettant l'exécution de genres difficiles à réaliser avec l'indigo, mais ils étaient d'un prix trop élevé pour servir de point de départ à la production de l'indigo commercial, c'est-à-dire d'une matière première à même de concourir avec le produit naturel.

Par suite, leur consommation — réduite à la quantité absorbée par la fabrication de quelques articles spéciaux — ne trouvait aucune application dans la teinture, qui est la branche de beaucoup la plus importante.

Les principaux emplois de l'indigo naturel, dans l'indienne, répondent aux fabrications suivantes :

Cuvage en uni ;

Cuvage en uni, avec réserves, ou pour enlevages ;

Bleu solide d'application, avec le précipité d'indigo ou par les procédés Schutzenberger Delalande et Jeanmaire ;

Bleu d'impression, procédé Schlieper, sur tissu préparé en glucose.

L'indigo propiolique et le sel d'indigo permirent de remplacer les bleus d'application, qui répondaient à la moindre consommation de l'indigo.

Ne se prêtant pas à la teinture, ni même à la fabrication Schlieper, ces produits n'auraient eu aucun titre pour concourir au prix n° 21 du programme. L'indigo artificiel que la Badische-Anilin-und Soda-Fabrik livre au commerce depuis un an est un produit presque chimiquement pur. Il titre de 98 à 99 % d'indigotine et peut concourir avec l'indigo naturel, dout le cours s'est ressenti de cette concurrence. Il se prête d'une façon parfaite au cuvage en uni, à toutes les fabrications enlevage ou réserve, ainsi qu'au procédé d'application publié, il y a quelques années, dans nos bulletins par M. Schlieper.

Son degré de pureté en facilite l'emploi et lui donne une supériorité réelle sur les indigos du commerce, dont les impuretés sont gênantes et occasionnent des pertes de matière colorante.

Il joint à ce mérite l'avantage d'un produit toujours identique à lui-même. A ce point de vue seul, l'introduction de l'indigo artificiel dans le commerce réalise un progrès considérable.

La Société industrielle a rarement eu l'occasion de décerner un prix aussi mérité, et rarement les conditions d'un programme se sont trouvées remplies d'une façon aussi complète ; sur ce point, il n'y a eu qu'une voix au comité de chimie, et c'est en son nom que je vous propose de ratifier les conclusions du présent rapport et de décerner à la fabrique badoise le prix n° 21, qui comporte une médaille d'honneur (3).

---

(1) Les conclusions ont été adoptées dans la séance du 25 mai 1898.
(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, juin-juillet 1898.
(3) Ces conclusions ont été adoptées dans la séance du 25 mai 1898.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe — IIe PARTIE

Livraison 684 DÉCEMBRE Année 1898

LES INDUSTRIES CHIMIQUES A L'EXPOSITION NATIONALE SUISSE GENÈVE 1896

Par **M. Frédéric Reverdin,** président du Jury du Groupe, rapporteur.

(*Suite et fin*) [1].

VI. — Matières colorantes végétales

L'industrie des matières colorantes végétales, loin de se développer dans notre pays, a vu depuis 1883 sa production diminuer, quoique bien des progrès aient été réalisés dans la fabrication. Cela tient à des causes multiples contre la plupart desquelles la lutte semble difficile, sinon même insurmontable.

Les matières colorantes artificielles, à mesure qu'on arrivait à les produire à meilleur marché et dans des conditions présentant la solidité requise, ont détrôné peu à peu, grâce aussi à la grande facilité de leur emploi, un certain nombre de couleurs végétales. Parmi les nombreux produits tinctoriaux que nous offre la nature, il ne reste aujourd'hui que l'indigo, le campêche, le bois jaune, le quercitron et la graine de Perse qui n'aient pas encore été complètement remplacés par leurs rivaux quoique étant eux-mêmes très combattus.

L'orseille a cédé la place aux couleurs azoïques, le curcuma au jaune solide et à la tartrazine ; le campêche, qui sera plus difficile à remplacer vu son prix très bas et son innocuité pour les fibres animales et végétales, a cependant de sérieux concurrents tels que le noir naphtol, le noir brillant et le noir d'alizarine ; la consommation du carmin d'indigo a été en partie remplacée par celle des couleurs d'aniline et en particulier du violet acide, et le bleu de cuve lui-même est aux prises avec les bleus d'alizarine et d'anthracène, avec le bleu d'indoïne et le bleu Java (indophénol). On ne s'est pas contenté de trouver des substituts à l'indigo, on a fait aussi beaucoup de recherches pour la synthèse de la matière colorante elle-même, mais aucun de ces essais n'a cependant encore abouti à une exploitation industrielle et la consommation de l'indigo est encore considérable. Elle l'est d'autant plus que pendant ce temps on a réalisé d'autre part des progrès dans l'extraction de la matière colorante végétale que l'on trouve maintenant sur le marché avec une richesse de 80 % de colorant réel ; les plantations ont été améliorées, la production a augmenté dans une forte proportion, car, en 1894, celles des Indes est estimée à 39,974 caisses de 100 kilogrammes en moyenne, tandis qu'elle était de 25,141 caisses en 1890 ; dans ces conditions le prix de l'indigo défie encore la concurrence de l'indigo synthétique [2].

Parmi les colorants végétaux, la graine de Perse soutient encore victorieusement la lutte contre les couleurs d'aniline, grâce à une forte réduction de son prix et à la propriété, très appréciée en impression, de s'allier facilement à toutes les autres couleurs.

La fabrication des matières colorantes végétales est entravée en Suisse par son éloignement des ports de mer et les transports trop onéreux qui en résultent pour les bois de teintures ; les fabriques d'extraits de bois qui se sont établies depuis de longues années dans les ports de mer lui font, cela va sans dire, une concurrence contre laquelle il sera impossible de lutter à la longue.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, Novembre 1898, p. 761.

(2) Depuis la rédaction de ce rapport, les recherches en question ont abouti et l'indigo synthétique a fait son apparition sur le marché.

Les tarifs douaniers ne sont pas non plus étrangers aux difficultés de la situation : depuis 1893, l'exportation en France a surtout beaucoup souffert de l'augmentation des droits et il est fâcheux d'avoir à constater que les fabricants suisses, pour ne pas perdre les avantages qui résultent de la bonne réputation de leurs marques, ont été forcés d'installer une partie de leur fabrication en France.

D'autre part, les droits d'entrée en Suisse ne protègent pas les fabricants contre l'importation étrangère (les extraits tinctoriaux ont été la seule portion du tarif suisse qui ait été réduite à la dernière revision), leur position défavorable déjà pour les raisons que nous avons énumérées se trouve encore aggravée par ce fait et les chiffres ci-dessous concernant l'importation et l'exportation de leurs produits depuis 1890 montrent les fâcheuses conséquences de cet état de choses.

	Importation	Exportation
1890	Fr. 361,32	Fr. 1,647,462
1891	» 483,480	» 1,614,495
1892	» 399,120	» 1,465,496
1893	» 441,000	» 857,511
1894	» 410,000	» 772,000
1895	» 396,000	» 516,006

La seule fabrique de couleurs végétales dont nous avons pu admirer les produits dans notre groupe, la maison Jean Rod, Geigy et Cie, qui a entrepris dès 1856 la fabrication des extraits, jouit dans ce domaine, comme dans celui des couleurs d'aniline, d'une renommée établie de longue date, bien méritée par l'excellence et la régularité de ses produits.

On remarquait dans la vitrine de ces exposants de très beaux cristaux d'Hématoxyline, la matière colorante du bois de campêche (Hematoxylum campechianum) ainsi que de son produit d'oxydation l'hématéine de Brésiline retirée du bois du Brésil ou bois rouge ; la rhamnétine, qu'on obtient par dédoublement du glucoside des graines de Perse, le sel de chaux du Morin, matière colorante du bois jaune, l'acide gallique, des extraits de galles de Chine, du sumac, du campêche oxydé, un substitut d'indigo pour la teinture et enfin du tanin en poudre et en grains dans un grand état de pureté. Signalons encore un bloc de magnifiques cristaux d'isodulcite, un sucre à intérêt purement scientifique pour le moment, provenant des eaux-mères de l'extraction, après précipitation et filtration, de la matière colorante de la graine de Perse.

Tous ces produits montrent à quel degré de perfection est arrivée l'extraction des matières colorantes végétales et des tanins, perfection qui n'a pu être atteinte qu'à force de longues expériences et de sérieuses recherches scientifiques.

VII. — Savons, bougies, articles de cire et articles de parfumerie

La fabrication des savons constitue, après celle des matières colorantes artificielles, la branche la plus importante de nos industries chimiques, mais à l'inverse de cette dernière, ses produits sont presque exclusivement consommés dans le pays.

Cette industrie, qui fournit les savons industriels, les savons de ménage ainsi que les savons de toilette et de parfumerie et les savons médicinaux, s'est développée depuis 1883 par la création d'un certain nombre de maisons ; elle peut, par la qualité des produits qu'elle fournit, lutter avec la concurrence étrangère, mais il est évident que sa situation peu privilégiée au point de vue des matières premières, des droits de douane et des tarifs de transport rend souvent cette lutte difficile.

Les fabricants de la Suisse allemande trouvent des débouchés importants pour les savons industriels dans l'industrie textile en particulier, qui y est fort développée, et la concurrence du savon de Marseille, qui ne peut y pénétrer à cause des frais de transport, est moins redoutable pour eux que pour les fabricants de la Suisse romande qui se trouvent en outre dans une positions moins privilégiée par le fait du manque de débouchés pour les savons industriels ; on comprend donc que c'est dans la Suisse allemande que le développement de la savonnerie a dû être le plus marqué.

En examinant les statistiques au point de vue de l'importation et de l'exportation des savons dans le tableau ci-dessous, on constate que l'importation a été à peu près stationnaire depuis 1885 et comme la production a augmenté d'une manière très sensible, l'industrie savonnière a donc fait des progrès dans notre pays.

Le chiffre plus élevé que l'on note en 1891 est le résultat d'un excédent expédié en prévision de l'élévation des tarifs.

Années	Importation				Exportation			
	Savons ordinaires		Savons de parfumerie		Savons ordinaires		Savons de parfumerie	
	En 100 kg.	En fr. 1000	En 100 kil.	En fr. 1000	En 100 kil.	En fr. 1000	En 100 kil.	En fr. 1000
1885	26128	1829	1022	256	628	43	61	15
1887	26315	1579	1115	279	807	53	86	24
1889	27161	1680	1386	347	638	45	212	52
1891	33892	2034	2094	524	588	34	137	32
1893	23487	1265	946	323	403	29	119	31
1895	26872	1406	863	324	591	41	87	21

Au point de vue de la fabrication même et sans pouvoir entrer dans des détails qui nous entraîneraient trop loin, nous n'avons à signaler aucun progrès marquant ; ceci n'a rien d'étonnant si l'on songe que les réactions sur lesquelles est basée la savonnerie sont connues et étudiées de longue date. On peut dire que les fabricants suisses se sont toujours efforcés d'améliorer la qualité de leurs savons au fur et à mesure des besoins nouveaux et que les fabricants de savons pour la parfumerie en particulier ont su mettre à profit les progrès réalisés par la chimie en utilisant de plus en plus les parfums synthétiques au lieu de s'en tenir exclusivement à ceux que leur fournissaient jusque là le règne végétal et le règne animal.

Les grandes fabriques de savons trouvent une source de revenus dans la récupération de la glycérine, mais l'installation coûteuse qu'elle exige ne saurait être organisée dans les petites fabriques.

D'autres produits destinés au nettoyage, désignés sous le nom de « lessives » ont fait leur apparition en Suisse vers 1882, introduits par la maison Redard frères, à Morges. Préconisées par les uns à cause de leurs propriétés détersives, mises en suspicion par les autres au point de vue de l'action détériorante qu'elles peuvent avoir sur les fibres quand elles sont mal préparées, les lessives font l'objet d'une fabrication et d'un emploi pour les lessivages qu'on ne saurait passer sous silence ; aussi a-t-on vu depuis 1883 plusieurs maisons en entreprendre la fabrication. Ces produits sont en général constitués par des mélanges renfermant une forte proportion de carbonate de soude et des proportions moindres d'autres sels minéraux et de corps gras saponifiés.

On trouvera dans la description des produits, qui suivra ces quelques données générales sur les savons, celle aussi des produits de la parfumerie (eaux de toilette, parfums, lotions hygiéniques, etc.) ; il serait impossible en effet de traiter ces produits dans un chapitre spécial, plusieurs fabricants de savon de parfumerie s'occupant en même temps des préparations en question. La fabrication des diverses solutions parfumées, eaux de toilette et lotions hygiéniques, est très disséminée et constitue souvent un accessoire à un autre commerce, de telle sorte qu'il n'est guère possible de se faire une idée d'ensemble sur ce genre d'industrie. Les produits en question sont préparés, non-seulement en vue de la consommation indigène où ils remplacent peu à peu les préparations étrangères, mais ils sont aussi l'objet d'un commerce d'exportation d'une certaine importance et l'on peut dire que cette industrie tend à se développer dans notre pays. Elle se développera d'autant plus que nos connaissances scientifiques sur la composition et la synthèse des parfums que nous devons à la nature s'augmenteront.

Un certain nombre de producteurs de savons joignent à leur fabrication celle des bougies. Cette industrie, dont les produits sont consommés presque exclusivement dans le pays, tirait autrefois toute sa matière première, la stéarine, de l'étranger et principalement de Belgique et de Hollande, mais depuis quelques années deux établissements de la Suisse allemande, ceux de MM. Bertolf Walz et Cie, à Bâle, et de MM. Strauli et Cie, à Winterthour, produisent eux-mêmes la stéarine qui leur est nécessaire. L'importance de la fabrication des bougies au point de vue du chiffre d'affaires doit être restée à peu près la même depuis 1883, car si la production et la consommation ont augmenté, le prix des matières premières et des produits manufacturés a considérablement diminué ; un droit d'entrée de 15 francs les 100 kilogrammes pour les bougies et de 1 franc seulement pour la stéarine permet à cette industrie de soutenir la lutte contre la concurrence étrangère.

L'importation des bougies, qui était en 1885 de 1057 quintaux métriques représentant une valeur de 180.000 francs est actuellement de 1369 quintaux et de 151.000 francs ; celle de la stéarine était en 1855 de 8035 quintaux et de 964,000 francs, elle est actuellement de 8170 quintaux et de 715.000 francs.

La fabrication des cierges dans la composition desquels entre la cire d'abeilles de provenance

suisse, italienne et française, ainsi que la stéarine, la paraffine, la cérésine ou cire minérale de provenance étrangère, occupe encore un certain nombre de fabriques. D'après les renseignements qui nous ont été transmis, cette industrie serait restée stationnaire depuis 1883, soit comme chiffre d'affaires, soit comme procédés ; la production totale se monterait à 500 quintaux environ pour une valeur de 150.000 à 200.000 francs et une quantité à peu près égale serait importée de France et d'Italie qui font une concurrence assez marquée à la production Suisse.

Les industries dont nous venons de parler étaient largement représentées dans le groupe 28 et cette partie de notre Exposition donne une haute idée de l'importance et du développement de ces diverses branches : le nombre considérable des exposants (32) ne nous permet pas d'entrer dans de grands détails sur chacune de leurs vitrines.

M. Frédéric Steinfels, maison fondée à Zurich en 1834, dont la brillante exposition a été très remarquée, a joint depuis 1883 à sa fabrication des savons de ménage et savons industriels celle des savons de toilette les plus fins, des parfumeries et des cosmétiques qui trouvent leurs débouchés, non seulement dans le pays, mais aussi à l'étranger : cette branche a pris une grande extension.

Cette fabrique travaille actuellement avec quatre chaudières à vapeur, 17 chaudières à savon de 5.000 à 20.000 litres de capacité et produit 3.000.000 kilogrammes de marchandises soit environ un tiers de plus qu'en 1883.

C'est à M. F. Steinfels qu'on doit d'avoir remplacé, dès 1862, le savon de Marseille employé alors dans la teinturerie de la soie par le savon de sa propre fabrication ; il a aussi introduit le premier dans la teinturerie de la soie et du coton le savon jaune d'oléine pour remplacer le savon blanc d'huile d'olives d'un prix beaucoup plus élevé, qu'on employait dans la teinture en noir.

Le savon blanc d'huile d'olives qu'il a exposé représentait le savon de Marseille fabriqué d'après le procédé primitif et le « savon marbré rose à l'huile de palme » qualité supérieure, représente aussi la qualité originale du savon tel qu'on le fabriquait il y a cinquante ans. Ce savon qui est doué d'une odeur naturelle et tenace, rappelant le parfum de la violette, est très apprécié dans le Nord de la Suisse occidentale où il trouve depuis nombre d'années un débouché considérable.

La maison dont nous parlons a introduit depuis quelques années le « savon ambré », un savon de résine légèrement parfumé présentant, tout en étant meilleur marché, des qualités analogues à celles de certain savon d'importation étrangère, connu par une bruyante réclame.

MM. C. Buchmann et Cie, dont l'établissement a été fondé en 1877 à Winterthour, ont exposé tous les genres de savons pour la toilette et pour l'usage médical ainsi que toutes les sortes de parfumerie qu'ils fabriquent et dont ils trouvent l'écoulement, soit en Suisse, soit à l'étranger.

Ils occupent 45 ouvriers, 8 employés et 1 chimiste. Leurs machines sont actionnées par une force hydraulique de 20 chevaux et par une machine à vapeur de 15 chevaux ; de même que la maison précédente, MM. C. Buchmann et Cie utilisent dans leur installation, en vue de l'exploitation en grand, les machines les plus perfectionnées.

La maison très importante de MM. Strauli et Cie, fondée en 1830, également à Winterthour, s'occupe de la fabrication des savons de ménage et savons industriels, elle a installé depuis 1888 sa fabrication de la stéarine nécessaire à sa production de bougies et fournit aussi l'oléine, la glycérine, le suif. Sa production qui a doublé depuis 1883 est presque exclusivement consommée en Suisse ; elle occupe une cinquantaine d'ouvriers.

MM. Bertolf Walz et Cie ont créé en 1885, à Bâle, une savonnerie à laquelle ils ont joint en 1887 une stéarinerie pour leur propre consommation. La totalité des produits de cet important établissement, comprenant les savons de ménage, les savons industriels, la soude cristallisée, la lessive en poudre, la graisse comestible et industrielle, l'huile de lin cuite et le mastic à l'huile, la stéarine et les bougies à la marque de l'Helvétia, l'oléine et la glycérine brute, sont consommés dans le pays à l'exception de la glycérine dont les 3/4 sont exportés.

La savonnerie et la stéarinerie réunies occupent un personnel de 35 ouvriers dont 10 femmes et 8 employés.

MM. Graz Amrein et Cie, à Genève, qui ont succédé en 1890 à MM. Clermont et Fouet, avaient exposé dans un élégant salon les produits de leur parfumerie, spécialement les produits à base d'alcool (eau de quinine, rhum-quinine, lotions spiritueuses, extraits d'odeur, etc.) à la fabrication desquels ils ont joint celle de la savonnerie de toilette en partant de la pâte à savon. Cette maison, qui a vu son chiffre d'affaires doubler depuis 1883 et dont les produits sont estimés, occupe une trentaine de personnes.

MM. Bergmann et Cie possèdent depuis 1891 à Zurich une succursale suisse dans laquelle ils fabriquent les savons de toilette, les savons médicinaux et les parfumeries ; leur production, pour laquelle ils emploient environ 18 personnes, est entièrement consommée en Suisse. Cette maison avait non seulement exposé dans un joli comptoir toutes ses spécialités parmi lesquelles nous ci-

terons le « savon au lait de lys », mais elle avait encore tenu à fabriquer sous les yeux du public son savon de toilette.

Dans la vitrine de M. J. Friederich, maison fondée à Genève en 1851, nous trouvons les bougies de stéarine aux marques : Belle Suisse, Diamant, Brillant, ainsi que les suifs industriels, les savons de ménage, la cire à parquets.

Cette maison qui fabrique aussi la margarine, exposée dans le Groupe 42, occupe pour toute sa fabrication 27 personnes ; sa production en suif pressé et en savons a passablement augmenté depuis 1883 ; ses produits sont consommés exclusivement en Suisse et dans la zone, à part le suif pressé dont une partie trouve son écoulement à l'étranger. M. Friederich a été le premier fabricant en Suisse (1875) des « bougies à trous » dites incoulables » qu'on obtient par l'introduction dans le moule de trois baguettes à distances égales.

M. Joseph Randon, à Genève, a exposé le savon blanc dit de Marseille ainsi que les savons marbrés bleu et bleu et rouge, un savon de résine extra et les bougies de stéarine ainsi que les bougies torses colorées en diverses nuances.

MM. Schnyder frères et Cie, à Bienne, dont la maison date de 1834, fabriquent aussi le savon dit de Marseille, le savon d'oléine pour les fabriques de drap, la lessive, ainsi que le suif comestible et industriel.

La maison plus récente de MM. Wasem et Klink, fondée à Yverdon, en 1880, s'occupe de la fabrication des mêmes articles, elle occupe quatre ouvriers et un chimiste et opère sa fabrication dans quatre chaudières de 500 à 3.000 litres de capacité.

La savonnerie nationale possède depuis 1894 une usine à vapeur à Chancy dans laquelle elle produit exclusivement les savons à l'huile, genre Marseille, dont la qualité est excellente. Cette maison avait exposé son produit sous la forme d'une colonne haute de plusieurs mètres surmontée d'un aigle aux ailes déployées.

La savonnerie valaisanne s'occupe aussi exclusivement de la fabrication des savons blancs de Marseille extra-purs, dans son usine de Monthey, créée en 1893 à la suite de la rupture des traités de commerce avec la France.

M. Ulysse Péclard dont la fabrique établie à Yverdon, en 1868, occupe un personnel de 10 ouvriers, avait exposé aussi ses produits, tels que les savons de ménage, les cristaux de soude et les bougies.

Nous signalerons encore dans la catégorie des savons le saponate à benzine que M. Louis Bentz fabrique à Bâle depuis 1893 ; ce produit, dont il exporte les 90 % de sa fabrication, est constitué en majeure partie par de l'oléate de potassium facilement soluble dans la benzine dont il atténue l'inflammabilité ; il permet de remplacer avantageusement le nettoyage dit « à sec » au moyen de la benzine seule et nous paraît intéressant au point de vue de son application.

M. A. Meissner, successeur de F. Gallin, à Carouge, nous a présenté ses bougies de stéarine de tous genres aux marques des vingt-deux Cantons, des Alpes, de l'Helvétie et de Vénus, suivant qu'elles sont fabriquées avec la stéarine de distillation à simple ou à double pression ou avec de la stéarine de saponification double pression. La fabrique de bougies, fondée en 1859 par M. Déchamps, occupe 15 à 20 personnes ; elle écoule ses produits, dont la quantité est restée stationnaire depuis 1883, en Suisse, sauf une petite partie consommée dans la zone ou le pays de Gex. Dès 1871, M. Gallin avait joint à la fabrication des bougies celle des cierges dont la production a plutôt diminué depuis 1883 à cause de la concurrence étrangère. Outre les cierges en cire et en stéarine unis et façonnés, M. Meissner avait exposé tous les objets pour la fabrication desquels on utilise la cire jaune ou blanche (rats de cave, tire-bouchons, couronnes, etc) ainsi qu'une cire à parquet à la marque l' « Eclair » brune et blonde, et du suif de cave.

M. G. Bianchetti exploite depuis 1872 à Locarno, pour la fabrication des cierges d'église, une usine à vapeur dans laquelle il occupe six ouvriers et utilise deux chaudières à vapeur et une force de dix chevaux. Il nous a présenté quelques beaux spécimens de cierges de diverses qualités ainsi que des échantillons de cire d'abeilles qu'il tire soit de la Suisse, soit de la Lombardie et de Smyrne.

M. Metzler-Zahner, à Gossau, dont la maison existe depuis 1798, a exposé une belle collection de cierges, dont quelques-uns richement décorés, ainsi qu'une quantité d'objets en cire tels que fleurs, enfant Jésus, anges, coffrets, etc. ; nous avons remarqué dans sa belle exposition la cire d'abeilles à tous les degrés de sa purification.

M. Otto Riedweg, à Lucerne, nous montre aussi les articles de cire tels que cierges pour autels et arbres de Noël, rats de cave, etc. Une ruche en cire d'un travail difficile prouve son habileté dans la manipulation de cette substance.

Parmi les produits dans la fabrication desquels entrent la cire d'abeilles, la cérésine, la paraffine, etc., mélangées en général avec de l'essence de térébenthine, nous signalerons la cire à parquet à la marque de l'Abeille de M. Georges Rossire, successeur de Louis Wagnon et Cie, à Genève, et l'encaustique « l'Email » de M. Paul Chavan, également à Genève.

Enfin M. Benjamin Perrin, à Payerne et M. U. Ehrensperger fils, à Winterthour, avaient exposé du suif de cave.

Nous devons revenir maintenant aux « lessives » que nous aurions dû étudier immédiatement après les savons, si le fait que les fabricants de savons sont souvent en même temps producteurs de bougies ne nous avait entraîné à parler auparavant de celles-ci.

Cinq fabricants de « lessive, » MM. Redard frères, à Morges (marques Phénix), MM. Gonet frères, à Morges (marque l'Aigle), M. F. Chollet, à Vevey (lessive Vaudoise), MM. Manuel frères, à Lausanne (lessive Alba) et M. Ed. Perret, à Genève (lessive Suisse), ont présenté les produits de leur fabrication.

C'est à MM. Redard frères que l'on doit l'introduction en Suisse, en 1882, de cet article qui n'est autre, d'après les analyses, qu'un mélange de carbonate de soude, de silicate de soude, de savon et peut-être d'une petite quantité d'autres substances et dont la production a pris, comme nous l'avons déjà dit, une certaine importance. La lessive est destinée à remplacer dans le lessivage la soude, la potasse ou les cendres — et même le savon au dire des fabricants — sur lesquels elle présenterait les avantages d'une économie de temps et de frais tout en n'altérant pas le linge. De nombreux certificats constatent en effet les qualités de ce produit et d'après d'anciennes recherches faites par M. Lelong, chef des travaux chimiques à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures, à Paris, les tissus lessivés à la lessive Phénix conserveraient une plus grande résistance que ceux qui ont été lavés aux sels de soude. Il faut avoir soin, suivant la nature des tissus à nettoyer, de procéder un peu différemment selon les modes d'emploi indiqués par les fabricants.

Toutes les lessives ne possèdent pas exactement la même composition, il en est dans lesquelles le silicate de soude est remplacé par d'autres produits ; elles ne doivent en tout cas pas renfermer d'alcali caustique et celles qui nous ont été soumises en étaient exemptes.

Nous revenons de nouveau aux articles de parfumerie pour parler plus spécialement des exposants qui nous ont présenté des extraits de parfums, des eaux de toilette, etc.

M. A.-V. Ribagnac, à Genève, fabrique depuis 1869 les eaux de Cologne, eaux et vinaigres de toilette, lotions hygiéniques, poudres et pâtes dentifrices, pommades, cosmétiques, brillantines, crèmes de toilette, extraits et sachets de parfums. Les matières premières qu'il emploie proviennent soit de la Suisse, soit de l'étranger et il écoule une bonne partie de sa fabrication à l'étranger et même dans les pays d'outre mer. Il nous a présenté dans son élégante vitrine, outre les produits de sa fabrication, un certain nombre de matières premières dont les beaux échantillons ajoutaient de l'intérêt à son exposition.

M. Grivel-Bernard, à Genève, a montré comme spécialité les articles de parfumerie aux violettes de Montreux ; M. Jules Noé, à Zurich, des extraits de violette, eau de quinine, crème dentifrice antiseptique (Leukodont), des eaux de Cologne ; M. G. Feuardent, successeur de C. Eger, à Genève, sa spécialité de parfumerie à l'Eucalyptus ; M. P. Horst, à Genève, la parfumerie hygiénique de toilette à l'iris. Trois exposants ont présenté des lotions hygiéniques destinées aux soins de la chevelure : Mme Cornioley, à Lausanne, une lotion alcoolique à base de plante des Alpes qui est appréciée, M. Pagne-Lignereux, à Morges, dont la maison a été créée en 1858, une lotion américaine à base de rhum et M. G. Bernard, à Ouchy, une lotion végétale, un extrait végétal et l'anti-pelade qu'il fabrique depuis 1888 et dont il exporte une partie de sa production.

Enfin signalons encore l'exposition de Mme Hugin, à Bâle, maison établie depuis 1840, qui présentait comme spécialité une « eau de lys hygiénique ».

Le développement des diverses industries dont nous venons de parler est en grande partie limité au développement de la consommation indigène ; il faudrait arriver à mettre ces industries qui ont à lutter intérieurement contre la concurrence étrangère, en position de travailler aussi pour l'exportation. Les fabricants étrangers écoulent une partie de leurs produits dans notre pays, tandis que nos produits mêmes, à part quelques rares exceptions, ne peuvent pénétrer à l'étranger ; c'est une situation anormale à laquelle il semble que l'on pourrait remédier en une certaine mesure en cherchant à obtenir tout au moins la réciprocité pour les droits d'entrée en Suisse et pour ceux d'entrée dans les pays étrangers. Pour en donner un exemple, les cierges qui entrent de Suisse en Italie ont un droit de 40 francs à acquitter, tandis que ceux qui entrent d'Italie en Suisse n'ont que 16 francs à payer ; il est évident que dans ces conditions, il n'y a rien à faire pour nos fabricants dans le pays dont nous venons de parler.

La réduction des frais de transport, ou bien un changement à ce sujet dans la classification des marchandises telles que les savons et les bougies au point de vue des tarifs est aussi réclamée par les fabricants.

Il serait également désirable, dans l'intérêt de l'industrie de la parfumerie et de toutes les autres industries chimiques qui emploient de l'alcool, d'arriver à une réduction sur le prix de ce produit pour l'usage industriel ; la lutte contre l'alcoolisme ne doit pas faire perdre de vue les besoins de notre industrie et des mesures qui permettent de poursuivre cette lutte sans nuire

au développement normal des fabricants en question ne sont sans doute pas impossibles à trouver.

De même que dans d'autres branches de l'industrie, les fabricants se plaignent aussi de l'habitude, peut-être difficile à réformer suivant les cas, de percevoir les droits d'entrée sur les matières premières, emballage compris, au lieu de se contenter de les percevoir sur le poids net.

Nous ne terminerons pas ce chapitre sans engager vivement le consommateur suisse à donner, à prix égal et à qualité égale, cela va sans dire, la préférence aux produits de notre industrie ; il peut trouver dans notre pays tous ceux qui lui sont indispensables en très bonne qualité et soutenir de cette manière nos industries nationales qui ont à lutter, avec des armes inégales, contre les produits d'importation étrangère et qui méritent certainement d'être encouragées dans leurs efforts.

VIII. — Colle, gélatine, matières amylacées

Les exposants de cette classe de produits chimiques étant fort peu nombreux et les renseignements que nous avons pu recueillir pour ce qui concerne spécialement les industries de la colle et de la gélatine étant évidemment très incomplets, il ne nous est pas possible de présenter une vue d'ensemble à leur sujet, aussi nous contenterons-nous d'indiquer sommairement comment se présentait cette partie du Groupe 28 à l'Exposition.

La fabrication de la colle, dont la production totale doit atteindre en Suisse 6 à 700 tonnes, était représentée par deux exposants.

M. C. Hummel, dont la fabrique établie à Morat depuis 1872 occupe une trentaine d'ouvriers, nous a présenté de forts beaux échantillons de colle d'une transparence complète et d'une neutralité absolue ; il est arrivé depuis quelques années, après avoir fabriqué longtemps la colle ordinaire pour les travaux de gypserie et de peinture, à préparer la colle de Cologne que l'on était jusque-là obligé de tirer de l'étranger.

MM. Huber et Cie fabriquent à Märstetten (Thurgovie), depuis 1886, outre les engrais chimiques dont nous avons déjà parlé dans un chapitre précédent, la colle d'os ainsi que la colle faite avec les déchets de cuir et ils étudient la fabrication de la colle de Cologne qu'ils pourront sans doute aussi bientôt livrer au commerce.

La Fabrique de Gélatine de Winterthour, importante maison qui exporte la plus grande partie de sa production, a exposé la gélatine sous toutes ses formes (filaments, plaques, blocs) et sous les couleurs les plus brillantes. La gélatine de Winterthour est bien connue des fabricants de plaques photographiques au gélatino-bromure, mais le débouché principal de la gélatine se trouve dans d'autres industries telles que la fabrication de la colle, des gelées, des capsules de pharmacie, ainsi que dans l'impression.

La statistique indique pour l'année 1895, pour l'importation et l'exportation des produits dont nous venons de parler, les chiffres suivants :

	Importation		Exportation	
	En 100 kil.	En fr. 1000	En 100 kil.	En fr. 1000
Colle brute	6875	584	1960	173
Colle purifiée, gélatine, colle de poisson . . .	516	99	1409	453

La fabrication de l'amidon d'orge est pratiquée en Suisse par cinq maisons dont l'une d'elles, celle de MM. Oscar Neher et Cie, à Mels, fabrique en outre l'amidon de maïs et la dextrine ; on estime la production totale de ces fabriques à environ 620 000 francs

Les 2/3 de l'amidon qu'elles produisent sont employés par l'industrie textile indigène, le reste est consommé dans la blanchisserie à l'état d'amidon en morceaux ; l'exportation est très faible. D'après les renseignements qui nous sont communiqués, la situation de cette industrie est rendue difficile par les importations d'Amérique et de Hongrie contre lesquelles elle a à lutter de temps en temps ; cette lutte est d'autant plus difficile que l'importation a lieu lorsqu'il y a surproduction dans les pays producteurs qui écoulent alors de grandes quantités de marchandises à des prix très bas et en qualité inférieure, ces bas prix influent sur le marché des produits indigènes sur lesquels il ne reste plus de bénéfice. Les droits d'entrée en Suisse pour l'amidon et la dextrine sont trop bas pour protéger l'industrie indigène, ils facilitent l'invasion des produits étrangers, tandis que les droits d'entrée trop élevés dans les principaux pays de consommation rendent complètement impossible l'exportation des produits suisses.

Tant que les traités de commerce seront tels, on ne peut prévoir une amélioration et la marche rétrograde des petites fabriques paraît inévitable.

L'importation toujours plus grande de l'amidon de riz, que l'on ne peut pas fabriquer en Suisse à cause des frais de transport trop considérables de la matière première, a aussi une influence défavorable sur notre industrie ; quoique l'amidon de riz soit encore cher pour l'emploi industriel, on en consomme actuellement en Suisse 800 000 à 1 000 000 de kilogrammes, ce qui représente une grande partie de la consommation totale en amidon. L'importation en amidon de tous genres en 1895 monte à 2 043 800 kilogrammes dont 1 214 000 de provenance allemande, 298 100 de provenance belge, 531 700 des autres pays, soit pour une valeur de 882 000 francs ; l'exportation a été de 22 900 kilogrammes pour une valeur de 14 000 francs.

L'industrie de l'amidon était représentée dans notre Groupe par la très belle exposition de la principale maison qui s'occupe en Suisse de cette spécialité, celle de MM. Oscar Neher et Cie, fondée à Mels (St-Gall) en 1886 : elle nous a présenté, sous toutes les formes et à tous les degrés de purification, les amidons de maïs, de froment, les dextrines diverses, des glutens, des gommes artificielles, etc. Les produits que cette maison fabrique seule en Suisse et qui constituent ses spécialités sont l'amidon de maïs pour les emplois industriels, l'amidon de maïs chimiquement pur pour les produits alimentaires et la pharmacie, le gluten raffiné (albumine végétale) breveté, les dextrines de pommes de terre, de maïs, des produits pour l'apprêt et la maïzena, une poudre nutritive faite avec le maïs. Parmi les progrès qui ont été réalisés par cette maison, nous signalerons une nouvelle méthode pour la préparation au moyen du froment et du maïs, d'amidon dépourvu d'azote, la préparation industrielle d'une nourriture destinée à l'engraissement, renfermant 20 % de protéine et 10 % de graisse, obtenue avec les résidus de la fabrication de l'amidon de maïs, enfin la préparation d'une albumine végétale douce, non fermentescible, obtenue au moyen du gluten des plantes d'après un procédé breveté.

MM. Oscar Neher et Cie, dont la production a été constamment en augmentant depuis la fondation de leur maison, occupent un personnel de 40 à 50 ouvriers et ouvrières, 4 employés et 1 chimiste.

IX. — Encres

M. L. Richard, fabricant d'encres à Neuchâtel, a bien voulu, sur notre demande, faire sur l'industrie des encres en Suisse une petite notice à laquelle nous empruntons les renseignements qui vont suivre.

« L'industrie des encres en Suisse ne date que de 1860. Avant cette époque, notre pays était tributaire de l'étranger pour ces produits qui étaient importés en assez forte quantité chez nous, par la France spécialement. La clientèle qui ne se servait pas d'encres étrangères employait celles que lui fournissaient les droguistes, pharmaciens et épiciers ou, suivant un usage assez répandu, l'encre fabriquée dans la famille même, suivant des recettes que chaque ménagère modifiait à sa façon. On peut dire d'une manière générale que toutes les encres préparées en Suisse étaient, avant cette époque, fabriquées au procédé ferro-gallique.

« Ce n'est qu'en 1860 que nous trouvons installées deux fabriques : l'une s'établit à St-Gall sous la direction de M. Brunschwyler, l'autre, celle de M. Rod. Haist (actuellement L. Richard), débuta à Neuchâtel.

« En 1867, une nouvelle fabrique s'établit à Frauenfeld ; de 1880-1883, la concurrence se développe et nous voyons apparaître les fabriques suivantes : Ed. Siegwart, à Schweizerhall, Henchoz frères, à Noiraigues, J. Lützelberger, à Zurich, et P.-L. Eplattenier, à Neuchâtel.

« Enfin de 1883 à 1896, nous enregistrons l'installation de deux nouvelles fabriques, celles de MM. Schmuziger Frères, à Aarau, et Siegwart et Cie, à Küssnacht.

« On compte actuellement une dizaine de fabriques d'encres, dont 5 à 6 d'importance très secondaire.

« Si le nombre des fabricants est resté à peu près stationnaire depuis l'Exposition de Zurich, il est certain que les fabriques qui ont pu survivre ont développé leurs affaires dans des proportions réjouissantes. Malgré la consommation très forte d'encres étrangères, les maisons suisses qui sont arrivées à livrer à la consommation des produits de bonne qualité ont vu leur cercle d'affaires s'étendre. La rupture des relations commerciales avec la France a quelque peu aidé aux fabriques suisses à se développer, mais nullement toutefois dans la proportion où on aurait pu le supposer, la clientèle achetant des encres étrangères et attachant beaucoup moins d'importance au prix qu'à la marque. Si la rupture de nos relations avec la France a pu favoriser très momentanément l'industrie des encres suisses, il faut tenir compte du fait que, profitant des droits prohibitifs exercés sur les produits français, l'Allemagne, l'Angleterre et l'Amérique nous ont inondés de leurs produits, en sorte que la concurrence a augmenté.

« La presque totalité des matières premières nous vient du dehors ; les bois de teinture, les noix de galle nous sont livrés par l'industrie étrangère, de même qu'un certain nombre de produits chimiques qui ne se fabriquent pas dans notre pays. Par contre, les couleurs servant à la fabrication des encres de couleurs nous sont livrées pour ainsi dire exclusivement par l'industrie suisse.

« A côté de cette catégorie d'articles, les fabricants suisses doivent aussi tirer de France et d'Allemagne leurs flacons, car les verreries suisses ne font pas de la flaconnerie une spécialité et leurs installations actuelles sont insuffisantes pour ce genre d'articles.

« Le chiffre d'affaires fait par les fabricants suisses est en notable augmentation depuis 1883 et il est indéniable que cette branche d'industrie a fait de sérieux progrès depuis cette époque. Soit par suite de la concurrence qui s'est développée dans notre pays même, soit par le fait qu'ils ont eu à lutter avec l'étranger lequel n'est pas resté inactif pendant cette période, nos industriels suisses ont compris qu'il fallait rivaliser comme qualité de marchandises et comme bon goût dans le flaconnage avec les marques étrangères. Plusieurs fabriques ont fait certainement de gros efforts pour percer et y ont réussi, mais plusieurs malheureusement ont cru pouvoir atteindre ce but en livrant au commerce des produits à des prix si bas qu'ils ne laissent qu'un bénéfice trop peu rémunérateur. Les anciennes fabriques les mieux installées et qui ont résisté à l'avilissement des prix ont eu à soutenir une double concurrence, celle de l'étranger qui vend à un bon prix, souvent même élevé, et celle de fabriques suisses livrant à tout prix, alors qu'il aurait fallu pouvoir diriger tous ses efforts contre la concurrence étrangère.

« Si, à l'Exposition, l'industrie des encres n'était représentée que par peu d'exposants, nous pouvons dire cependant qu'on pouvait s'y faire une idée complète de tous les genres d'encres fabriquées dans notre pays, encres à copier et à écrire, à fluides violet, noir, bleu-noir, rouge-noir ou violet pur, encres de couleur, encres à tampon, encres à marquer le linge, pâte hectographique, flacons bon marché et flacons de luxe, tout y a été exposé.

« Sans pouvoir entrer dans des détails de fabrication, nous constatons qu'en général, nos principales fabriques suisses livrent des produits dont la composition chimique se rapproche très sensiblement de celles que présentent les encres étrangères.

« Cette industrie, comme beaucoup d'autres en Suisse, n'est pas assez soutenue par ceux-là même qui désirent le développement de nos industries suisses ; nous avons à lutter encore énergiquement contre cette tendance de croire que ce qui vient de l'étranger doit être nécessairement plus avantageux comme qualité et comme prix que ce qui est fabriqué sur place ; nous voudrions que les administrations et le commerce fissent un effort pour se débarrasser d'un préjugé qui est au détriment de l'industrie de notre pays.

« Les fabriques suisses peuvent difficilement faire de l'exportation à cause des tarifs douaniers ; en outre, les matières premières qu'elles doivent importer payent des droits souvent fort élevés à leur entrée en Suisse.

« Il serait désirable que le tarif suisse fût revisé, au moins en ce qui concerne la verrerie qui paye à son entrée, pour le verre mi-blanc, 8 francs les cent kilos sur poids brut, ce qui est excessif ; le verre vert paye 3 francs les cent kilos et cependant, la valeur intrinsèque de ces deux articles est pour ainsi dire la même.

« L'industrie des encres peut encore se développer en Suisse, la chose est certaine ; elle fera ce qui dépend d'elle pour améliorer ses produits, mais elle a besoin de se sentir soutenue par ceux qui s'intéressent au progrès de nos industries nationales. »

Quatre exposants ont présenté leurs produits dans le Groupe 28. M. L. Richard, dont la fabrique a été établie à Neuchâtel en 1860, et MM. Schmuziger et Cie, à Aarau, avaient joint à l'exposition des diverses marques d'encres qu'ils fabriquent, des spécimens d'écritures ou de copies obtenues avec les dites encres Le premier de ces exposants, qui avait déjà pris part à l'Exposition de Zurich, nous en a fourni datant de plus de trente ans et a mis de nouveau sous nos yeux l'album qu'il avait soumis au Jury en 1883 : l'état de conservation de ces spécimens prouve l'excellente qualité de ses produits. M. L. Richard avait exposé en outre sa colle forte liquide et sa pâte hectographique.

La maison de MM. Schmuziger et Cie, qui date de 1842, a débuté par la fabrication de la cire à cacheter dont elle a présenté de très beaux échantillons de tout genre et dont elle est le principal fabricant en Suisse. Elle a réuni plus tard (1884) à cette fabrication dans laquelle elle a acquis une grande expérience, celles des encres et de la colle liquide. MM. Schmuziger et Cie se sont efforcés de donner à la cire à cacheter les nuances les plus délicates et de réduire autant que possible la formation de la fumée dans la fusion de la cire ; dans la fabrication des encres, ils sont arrivés à supprimer la formation des dépôts dont on se plaignait si souvent autrefois, ainsi que l'encrassement et l'attaque des plumes d'acier et la formation des champignons ; ils livrent au commerce, sous le nom d' « Encre Helvétie, » une encre combinée pour deux usages, pour les copies et pour les registres.

MM. Siegwart Frères, à Küssnacht, fabriquent depuis 1894 des encres de toutes qualités qu'ils avaient exposées, ainsi que de la colle et un apprêt pour cuir qu'ils écoulent en Suisse.

Enfin M. A. Taverney, successeur de J. Amblet, à Genève, nous a aussi présenté diverses qualités d'encres préparées avec la collaboration de M. Ruhrseit.

X. — Huiles, graisses, cirages

Devant l'impossibilité où nous nous trouvons de délimiter, dans la subdivision des huiles et graisses, la partie industrielle de la partie purement commerciale, nous passerons immédiatement à la description des produits exposés, rentrant dans cette catégorie.

MM. J. Lambercier et Cie, à Genève, dont les produits étaient largement utilisés dans la Halle des machines, ont exposé dans un très élégant pavillon, au centre duquel s'élevait un jet d'huile, une très riche collection d'huiles et de graisses minérales et nous ont présenté une série d'échantillons tels que graisses de chars, graisses consistantes, graisses pour chaussures, pour wagons, graisse adhérente pour courroies, graisse rationnelle, vaseline industrielle, gelée de vaseline jaune et rouge ; ces derniers produits sont nouvellement préparés par cette maison ainsi que la crémoléine, oléine émulsionnée préparée pour l'ensinage des laines. La crémoléine se conserve homogène, elle est soluble dans l'eau en toutes proportions et se prête bien au dégraissage des laines auxquelles elle conserve un toucher moelleux.

L'exposition de MM. J. Lambercier et Cie renfermait en outre une poudre à tremper le fer et l'acier, un anti-oxyde, vernis protecteur et translucide à base d'alcool ainsi que, dans le but de donner plus d'intérêt à la présentation de leurs produits, les matières premières qui servent à leur fabrication.

La maison J. Lambercier et Cie, fondée en 1880, s'est bornée jusqu'en 1884 à la fabrication des graisses de char, elle a étendu depuis sa production aux autres graisses industrielles et à quelques huiles spéciales et s'est acquis une réputation méritée par la bonne qualité de ses produits dont les 95 °/₀ sont consommés en Suisse. Elle augmente actuellement son installation par la construction d'une nouvelle fabrique.

MM. Wanner et Cie, à Horgen, avaient exposé dans le Groupe 29, à côté de leurs constructions mécaniques, des graisses industrielles ; cette maison, fondée aussi en 1880, exporte une partie de sa production en France, en Belgique et en Italie.

M. H. Hotz, à Zurich, a présenté des graisses pour cuir, graisses de machines ainsi que de la cire à parquet, de la résine et de la poix ; M. James Burmann une huile inodore pour l'entretien des parquets, dans la composition de laquelle entre une forte proportion d'huile minérale et qu'il fabrique depuis 1882, au Locle, sous le nom de Résinoline ; M. Benjamin Perrin, à Payerne, du mastic à greffer et de la résine pour courroies.

Enfin M. A. Courvoisier, à La Chaux-de-Fonds, sous le nom de « Corio-Moléine, » M. Eug.-F. Lecoultre, au Brassus, sous le nom de « l'Indispensable du Montagnard, » M. L. Bouvier, à Novelier, M. Bertrand Fornerod, à Payerne, ont exposé des graisses pour chaussures, M. Bozonnet, à Genève, une pâte chimique pour l'entretien et le nettoyage des cuirs.

Les graisses pour chaussures nous conduisent tout naturellement au cirage, dont l'industrie était représentée par deux maisons ; l'une d'elles, fort importante, fournit à la Suisse la plus grande partie de sa consommation et exporte même ses produits réputés en Allemagne et en Autriche, ainsi que par petites quantités en Angleterre, en Italie, en Belgique et en Savoie ; nous voulons parler de la maison Sutter-Krauss et Cie, établie depuis 1858 à Oberhofen (Thurgovie).

MM. Sutter-Krauss et Cie ont exposé leur « cirage suisse rapide et brillant » dont les qualités sont fort appréciées, une « graisse pour cuir noir et jaune » pour la fabrication de laquelle ils emploient les graisses de la meilleure qualité, une « crème-kiel » destinée aux chaussures fines pour dames, une « brillantine, » pour donner aux divers objets en cuir le brillant voulu et un « apprêt pour cuir » noir foncé, qui fournit, par application sur le cuir au moyen d'une petite éponge et sans brosser, un noir brillant et égal.

M. Benjamin Fornerod, à Avenches, avait exposé un seule espèce de cirage qu'il fabrique du reste en petite quantité et dont la qualité est bonne.

L'exportation du cirage dépasse légèrement l'importation ; elle a été en 1895, de 92,800 kilos, pour une valeur de 88 000 francs, tandis que l'importation a été de 80500 kilos, pour une somme de 58 000 francs.

Au point de vue des droits, les fabricants de certains produits rentrant dans la catégorie dont nous parlons se trouvent vis-à-vis des producteurs étrangers dans une position tout à fait défavorable : c'est ainsi par exemple que la douane française perçoit sur les graisses pour voitures un droit de 12 francs les cent kilos, les assimilant aux huiles de résine, tandis que les droits d'entrée en Suisse sont de 3 francs les cent kilos. Le prix des graisses variant de 27 à 40 francs les cent kilos, le droit en question rend toute exportation impossible.

En outre, le droit d'entrée en Suisse pour les graisses consistantes est de 0,50 fr. tandis qu'il est de 17 francs en France ; de telles inégalités ne sont pas faites pour faciliter le développement de ces industries.

XI. — Divers

Nous parlerons dans ce dernier paragraphe de quelques exposants que nous n'aurions pu faire rentrer dans aucune des catégories précédentes ; du reste, parmi les produits que nous avons encore à signaler, le premier seul présente un intérêt industriel d'une certaine importance et notre but en citant les autres est simplement de compléter la liste de tous les produits qui ont été exposés dans notre groupe.

La fabrication du ciment de vitrier était représentée par l'exposition de M. Plüss Staufer, à Oftringen (Argovie), qui a fabriqué sous les yeux du public ce produit pour lequel il a un débouché considérable ; sa production a presque décuplé depuis 1885 ; il tire la craie nécessaire à sa fabrication de Châlons-sur-Marne et produit, outre le ciment de vitrier, un ciment de son invention destiné à recoller les objets cassés, le ciment Plüss-Staufer, ainsi que tous les articles de craie tels que craie pour écrire, craie pour billard, blanc de Troyes, craie en poudre, etc.

La maison Talissot et Chevalier, installée à Genève en 1879, a exposé les diverses qualités de bleu qu'on emploie pour l'azurage du linge, du bleu en tablettes à l'indigo et une composition à base d'outremer et de glycérine désignée sous le nom de « Bleu merveilleux. »

M. Ch. Pascal Fils, à Lausanne, nous a présenté sous le nom de « Neopalina Pascal » un produit à nettoyer les gants, les étoffes, etc. Il prépare en outre divers produits pour le vernissage des parquets (miroléine), la destruction du puceron lanigère et de la vermine des plantes (knodaline), etc. ; M. C. Bieler, à Lausanne, a exposé un liquide de son invention destiné à détacher les vêtements ; M. A. Bauser, à Soleure, un liquide pour le nettoyage des pièces d'horlogerie et de bijouterie qu'il fabrique depuis peu et qui nous a donné de bons résultats à l'essai ; M. L. Perret, à Genève, une colle à froid et un antitache.

Enfin deux exposants nous ont présenté des produits sur la valeur desquels nous ne saurions nous prononcer, d'autant plus que le carbonate de soude employé dans les proportions voulues suivant la nature des eaux doit produire le même effet, nous voulons parler des compositions destinées à combattre l'incrustation des chaudières, le « sélénifuge, » sous forme liquide, de M. Henri Maître, à Genève, et le « tartrifuge, » sous forme solide, de M. Albert Riesen, à Bienne.

Nous terminerons par quelques données statistiques empruntées à la « Statistique suisse des fabriques, » établie d'après les relevés faits le 5 juin 1895 par les inspecteurs fédéraux ; les chiffres ci-dessous se rapportent aux établissements soumis à la loi fédérale concernant le travail dans les fabriques et appartenant aux différents groupes que nous avons pris en considération dans ce rapport.

	Nombre des établissements	Ouvriers		Total	Suisses	Étrangers
		Hommes	Femmes			
Produits chimiques pour l'industrie y compris l'acide carbonique mis à part dans la dite statistique.	21	458	27	485	394	91
Couleurs, vernis, bois pour couleurs. .	15	1219	3	1222	754	468
Allumettes	37	167	221	388	371	17
Explosifs.	7	172	49	221	206	15
Bougies, savons, parfums.	24	256	93	349	246	103
Colle, gélatine.	7	128	62	190	179	11
Engrais chimiques	7	128	0	128	118	10

ÉTUDE ANALYTIQUE DES DÉRIVÉS TARTRIQUES BRUTS ET RAFFINÉS DU VIN

Par **M. Léonce Fabre.**

Avant d'entreprendre l'étude purement analytique des matières tartreuses, il serait intéressant de passer en revue les principaux dérivés tartriques du vin et tout d'abord débuter dans cette communication par la lie de vin qui constitue le dérivé le plus commun d'entre tous.

Lie de vin. — Le vin conservé dans les foudres ou autres recipients analogues précipite peu à peu à l'état de « lie » une partie de son bitartrate de potasse qui entraîne avec lui un peu de matière colorante partiellemeut oxydée, quelques substances albuminoïdes et grasses ainsi que la presque totalité des ferments organisés. La lie du vin qui contient de 5 à 30 °/₀ de son poids de ces matières organiques est, on le voit, un produit des plus complexes dont la valeur réelle se concentre toute sur le bitartrate de potassium et le tartrate de chaux qui en forment la partie restante et desquels on extrait industriellement l'acide tartrique et la crème de tartre.

Le bitartrate de potassium est soluble dans l'eau. Sa solubilité a été étudiée par Chamel, Laval, Alluart et Blarez ; le sont les nombres fournis par ces derniers chimistes qui sont adoptés généralement.

Quant à la formule empirique de M. Blarez, elle fournit d'excellents résultats. Si Q_θ = quantité de sel dissous dans 100 grammes de solution à 0°, on a :

$$Q_\theta = 0{,}351 + 0{,}00151\,\theta + 0{,}00055\,\theta^2.$$

Ou plus simplement :

$$Q_\theta = 0{,}369 + 0{,}000569\,\theta^2.$$

Si le bitartrate est soluble dans l'eau, le tartrate de chaux est au contraire insoluble. A côté de ces sels on trouve de faibles proportions de phosphate de chaux, de sulfate et phosphate de potasse et un peu de magnésie. Les éléments constitutifs du vin se retrouvent en partie dans la lie : C'est ainsi que l'on y rencontre les matières astringentes,dont certaines sont incolores et jouissent des propriétés des catéchines et de l'acide tannique,connues sous le nom générique d'œnotannins dont on peut faire le dosage par le procédé de M. Ferdinand Jean, en ayant soin toutefois de concentrer la liqueur provenant de la lie.

Les autres matières astringentes sont colorées, riches en azote et désignées sous le nom générique « d'acides œnoliques ». C'est ainsi que dans les lies provenant des vins de « carignane » on rencontre notamment l'acide œnolique $C^{17}H^{10}AzO^2$. La lie du vin peut être également riche en matières sucrées, surtout si l'on a affaire à des lies de vin doux des pays chauds, ou de raisins secs. A ce sujet, en vue des tarifs de douane, il est nécessaire d'en connaître exactement la teneur que d'ailleurs l'on apprécie par un dosage à la liqueur de Fehling. Cette méthode volumétrique suffit parfaitement si l'on a soin de concentrer les dissolutions de lie à essayer.

A côté de la glucose et de la lévulose, l'on rencontre des dextrines, des pectines, des gommes, que M. A. Deschamps désigne sous le nom de « matière dextrogyre A » et de matière dextrogyre B. Il est vrai que le vin renferme une gomme formée de deux substances cristallisables insipides, l'une soluble dans l'alcool, l'autre insoluble. Cette dernière, en faible quantité dans les lies de vin naturel, se rencontre dans les lies de raisins secs en plus grande proportion. L'acide malique $C^4H^6O^5$ et les malates de chaux sont également dans les lies de vin surtout si ces dernières proviennent de vinasses que l'on a traitées par un trop grand excès de chaux. Selon les sophistifications des vins, les éléments constitutifs de la lie varient dans leurs proportions. En introduisant du sulfate de chaux, de magnésie, d'alumine, ainsi que les impuretés du plâtre, le plâtrage diminue la teneur en bitartrate et augmente celle en tartrate de chaux qui se forme par suite de la précipitation de l'acide tartrique libre du vin. Le phosphatage augmente la teneur en bitartrate.

Pour combattre certaines maladies des vins, les divers procédés employés modifient les proportions. C'est ainsi que lorsqu'on veut guérir les vins piqués, c'est-à-dire atteints du « mycoderma aceti » on les chauffe à 60° et on les traite par le procédé Liebig qui consiste à les additionner de tartrate neutre de potasse. Il se produit ainsi du bitartrate acide de potasse qui se précipite et que l'on retrouve dans la lie et dans le tartre.

Dans les vins tournés, le tartrate et l'acide tartrique disparaissent, transformés par le microbe de lie, suivant les équations de M. A. Gautier.

$$\underset{\text{Acide tartrique}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide tartronique}}{2(C^3H^4O^5)} + \underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^4O^2}$$

$$3C^4H^6O^6 = 3(C^3H^4O^5) + \underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3}$$

La richesse tartrique de pareilles lies diminue de ce fait, et elle devient très faible lorsque le vin est atteint de la maladie de la pousse. On s'en convaincra par l'équation suivante :

$$3(C^4H^6O^6) = 2(C^2H^4O^2) + C^3H^6O^2 + 5CO^2 + 2H^2O.$$

Acide propionique.

Il est à remarquer que suivant que les lies proviennent de vins blancs ou rouges, elles portent le nom de : « lies blanches » ou « lies rouges ». Dans les premières l'on trouve en général moins de parties mucilagineuses.

Quant aux lies de fouet, ce sont celles qui ont subi l'influence des collages à la gélatine, à l'albumine et celle de l'alunage qui augmente notablement la teneur en alumine, ou encore l'addition des tannins qui entraînent les substances albuminoïdes et clarifient le vin, en formant avec les substances gélatineuses des combinaisons insolubles. Dans les lies de collage, la matière rose et riche en azote qui accompagne l'œnoline $C^{16}H^{20}O^5$, matière colorante rouge cramoisi du vin, se concentre, au lieu que dans les lies ordinaires on rencontre surtout la matière violette qui n'est autre que le sel ferreux de la matière colorante.

Cristaux d'alambic. — Ces dérivés tartriques du vin constituent, on peut le dire, un premier degré de l'industrie des raffineries de tartre ou un dernier résidu des distillateurs. C'est des marcs de raisins qui contiennent en moyenne 1 à 2 kilos de crème de tartre brut °/₀ qu'après distillation les cristaux sont extraits par un procédé basé sur la différence de solubilité du bitartrate de potasse dans l'eau chaude et l'eau froide. On opère comme suit : Après distillation, on laisse macérer les marcs immergés dans l'eau bouillante pendant 1/2 heure, temps minimum nécessaire à la dissolution de la crème de tartre qui est entièrement soluble dans 15 parties d'eau bouillante.

Cette eau soutirée est abandonnée au refroidissement dans des vases ou se trouvent des ficelles tendues verticalement ou des brindilles de façon à présenter une grande surface à la masse.

Le tartre peu soluble dans l'eau froide est mis en liberté au fur et à mesure du refroidissement et vient se déposer sur les ficelles, les brindilles et les parois du tonneau. L'eau-mère contient un peu de tartre, variable suivant la température. D'ailleurs, on l'utilise pour la distillation des marcs frais de façon à récupérer les sels. Après plusieurs opérations, on retire les petits cristaux de tartre et on les fait sécher à l'air libre à une douce température.

Les cristaux d'alambic sont souvent colorés. A cet état on les vend aux teinturiers, aux raffineurs de crême de tartre et aux fabricants d'acide tartrique.

Cristaux de lie. — On peut encore obtenir les cristaux des lies par un procédé analogue. On extrait, après avoir mis à bouillir celles-ci, la masse que l'on filtre rapidement pour ne pas lui donner le temps de se refroidir et on envoie la liqueur encore bouillante dans une cuve de cristallisation. Les cristaux obtenus sont fortement colorés et contiennent de notables impuretés.

Tartre brut. — On désigne dans le commerce sous le nom de « tartre brut » trois produits différents :

1° Les tartres rouges et blancs tels qu'on les extrait des parois des tonneaux qui contiennent du vin rouge ou blanc. — 2° Les cristaux d'alambic. — 3° Les cristaux de lie.

Les deux derniers produits dont nous avons parlé comme fabrication sont plus riches en bitartrate de potassium que les tartres rouges et blancs, qui souvent renferment de grandes quantités de tartrate de calcium.

La richesse en crème de tartre des tartres des différents pays oscille entre 67 et 92 °/₀ ; celle en tartrate de calcium peut s'élever jusqu'à 40 °/₀ et alors la proportion en crème de tartre descend à 25 ou 30 °/₀.

Tartre raffiné. — La crème de tartre pure du commerce exige plusieurs opérations successives sur les cristaux précédents. C'est là l'industrie des raffineurs de tartre dont le but est — tout en augmentant la richesse des cristaux en bitartrate — d'obtenir un produit blanc.

Pour cela on fait dissoudre les cristaux colorés dans une chaudière en cuivre avec 15 à 18 fois son poids d'eau bouillante, et une fois le tartre complètement dissous, on ajoute 3 °/₀ du poids de tartre d'argile pure absolument exempte de chaux qui précipiteront le tartrate acide de potassium en tartrate neutre de chaux.

On verse le tout dans une cuve et on laisse refroidir ; après quoi on soutire l'eau-mère. On détache les cristaux adhérents aux parois de la cuve et on les lave à l'eau froide pour enlever les impuretés qui les souillent. On obtient une crème de tartre incolore ; toutefois on peut pousser plus loin le raffinage en la dissolvant à nouveau dans 15 à 18 fois son poids d'eau bouillante et ajoutant 1 °/₀ de noir animal en poudre exempt de fer. On maintient l'ébullition pendant 2 heures et on laisse refroidir. Dans le tartre raffiné la proportion de tartrate de chaux varie selon l'état de pureté des matières premières et le degré de concentration des liqueurs. D'ailleurs ce sel communique à la crème de tartre l'opacité blanche du lait qui est recherchée par certains acheteurs. Parfois aussi les raffineurs de tartre cherchent à en soutirer le bitartrate autant qu'ils peuvent, et pour cela, ils font subir une ébullition prolongée aux liqueurs dans un excès de tar-

trate de chaux récemment précipité, avec une forte concentration du bain et un très lent refroidissement.

Quant on veut régénérer l'acide tartrique ou le tartrate de chaux contenu dans les matières tartreuses et le transformer en bitartrate de potasse, pour 1.000 kilog. de tartre en poudre fine on a soin d'ajouter 3 litres d'HCl ordinaire et une dissolution de 3 kilogrammes de sulfate de potassium dans 20 litres d'eau par kilogramme de chaux contenu dans le tartre brut. Il se produit une double décomposition entre le tartrate de chaux contenu dans le tartre et le sulfate de potassium ajouté, décomposition qui donne naissance à du sulfate de calcium insoluble et du bitartrate de potassium qui s'ajoute à celui qui existe déjà.

Tartrate de chaux. — L'industrie a adopté cette forme chimique pour séparer l'acide tartrique des déchets vinaires de basse qualité autrefois non utilisés.

On produit ce sel avec les lies ordinaires qu'on commence par distiller pour extraire l'eau-de-vie, puis on verse 2 500 kilogrammes environ du résidu que l'on délaye avec de l'eau en ayant soin d'ajouter 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique ordinaire, et qu'on agite en chauffant presque jusqu'à l'ébullition dans une cuve de 100 à 150 hectolitres de capacité.

On laisse reposer le contenu de la cuve et on décante le liquide clair dans une seconde cuve où en l'agitant continuellement, on le sature a peu près avec de la craie en poudre ; on fait ensuite déposer le tartrate dans une troisième cuve. Il ne reste plus qu'à laver ce sel. A cet état il porte le nom de « sablon » et est vendu aux fabricants d'acide tartrique.

Acide tartrique. — Dans le commerce suivant l'état cristallin, l'opacité ou l'aspect physique qu'il présente, l'acide tartrique porte les noms de premier blanc, second blanc, extra cristaux plats, granulé, poudre, neige.

L'acide tartrique produit dans les usines est dextrogyre et par sa constitution, il est deux fois alcool secondaire et deux fois acide.

Toutefois il existe quatre acides tartriques dont l'isomérie est d'ordre physique et porte le nom d'isomérie stéréo–chimique.

L'acide racémique, appelé acide paratartrique, est un acide tartrique gauche que l'on trouve dans certains vins d'Alsace.

Il existe un acide tartrique inactif mélangé d'acide tartrique (d) et (g) et enfin un acide inactif par constitution, non dédoublable.

La base de la fabrication de l'acide tartrique se résume en la transformation de tout l'élément tartrique des lies ou des tartres en tartrate de chaux insoluble et décomposition de ce sel par l'acide sulfurique qui donne du sulfate de chaux insoluble et une solution d'acide tartrique que l'on fait cristalliser.

Les impuretés que l'acide peut contenir sont en proportions très minimes. L'on y voit des traces d'acide sulfurique libre que l'on peut y doser par le chlorure de baryum.

Cendres gravelées. — Autrefois dans les contrées vinicoles on préparait une partie de la potasse avec les résidus du vin. Les lies de vin comprimées et desséchées étaient carbonisées sur un sol bien battu. On calcinait le résidu. Elles produisaient environ 17 °/₀ de cendres d'où l'on extrayait la moitié de salin raffiné. Cette potasse était connue sous le nom de « cendres gravelées » de vinasse.

Aujourd'hui les matières tartreuses, par suite de leur rareté, sont exclusivement employées pour la fabrication de l'acide tartrique et de la crême de tartre.

Le prix des cendres gravelées était très élevé par suite de leur titre alcalimétrique très riche en potasse.

Méthodes d'analyse.

Après cette étude des matières tartreuses dont la composition peut varier à l'infini, il y a lieu d'estimer quantitativement les éléments intéressant l'industrie tartrière, c'est-à-dire le bitartrate de potasse et le tartrate de chaux ou d'une manière générale l'acide tartrique sous l'un et l'autre état.

Selon que le produit doit être vendu à un raffineur de crême de tartre ou à un fabricant d'acide tartrique, on fait ou l'analyse du bitartrate ou celle de l'acide tartrique total ; toutefois, par suite de la rareté et de la cherté des produits tartriques, les vendeurs ont compris quel bénéfice ils laissent aux raffineurs de tartre en ne tenant pas compte du tartrate de chaux qu'ils récupèrent fort bien en additionnant la matière tartreuse d'acide chlorhydrique et en l'associant avec du sulfate de potasse comme il a été dit plus haut.

Toutefois, on sait que l'existence de ce sel rend plus onéreuse la manutention chimique, ce qui oblige le vendeur à en tenir compte lorsqu'il s'adresse à un raffineur de crême de tartre. Tout d'abord il s'agit de passer en revue les divers procédés d'analyse employés dans la grande industrie pour la fabrication de l'acide tartrique.

Essais a l'acidité totale

Dans cette analyse on se propose de doser l'acide tartrique total qui existe dans la lie de vin et les tartres sous la forme de bitartrate de potassium $C^4H^5KO^6$ et de tartrate de chaux $C^4H^4O^6Ca + 4H^2O$. On peut pratiquer cet essai de différentes façons : soit en transformant l'acide tartrique total en acide carbonique que l'on dose par un titrage alcalimétrique, soit en le convertissant à l'état de tartrate de chaux, soit en le transformant en tartrate acide de potasse et en faisant un dosage à la liqueur sodique normale.

I. — *Dosage de l'acide tartrique à l'état de carbonate.*

Procédé Léonard. — Ce procédé donne des résultats exacts, qu'il y ait ou non du sulfate de chaux dans le tartre.

On dissout environ 5 grammes de tartre ou de lie dans l'acide chlorhydrique, on filtre, on neutralise avec de la lessive de soude exempte d'acide carbonique, on verse un excès de chlorure de calcium et après avoir bien laissé déposer le tartrate de chaux précipité (six heures au minimum) on le sépare par filtration. On sèche après avoir bien lavé, on calcine au rouge blanc, puis l'on titre avec l'acide chlorhydrique normal.

A 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique employés pour neutraliser la chaux caustique et le carbonate de chaux provenant du tartrate de chaux correspondent 6,6 gr. d'acide tartrique.

II. — *Dosage de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux.*

1° *Procédé Marseillais.*— Ce procédé gravimétrique qui ne demande pas une manutention très délicate consiste à transformer les sels tartriques contenus dans les lies et tartres en tartrate neutre de chaux et à en déduire le degré d'acidité totale.

Mode opératoire. — Peser 50 grammes de lie brute réduite en poudre fine. On attaque ensuite dans une capsule en porcelaine d'environ 1 litre par 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique blanc à 20°B afin de mettre tout l'acide tartrique en liberté. On mélange intimement et on laisse digérer 3 heures à froid (minimum). On ajoute alors 15 grammes de carbonate de chaux pour neutraliser l'excès de HCl et pour former $CaCl^2$ qui reste en dissolution. On délaye avec 100 centimètres cubes d'eau distillée et on agite jusqu'à complète disparition de la mousse produite par CO^2. L'on verse le tout dans un ballon jaugé de 400 centimètres cubes dont on complète le volume avec H^2O. On jette ensuite sur un filtre et l'on prélève sur le filtratum un volume de :

Pour les lies ordinaires	188 centimètres cubes
Pour les tartres et lies très riches	200 » »

On tient compte dans le premier cas du volume des matières étrangères qui restent sur le filtre (matières gommeuses, mucilagineuses, ligneuses, colles, silice...,) et qui sont négligeables dans le second cas. Dans la liqueur on a en dissolution l'acide tartrique libre, du $CaCl^2$ en excès, des tannates solubles, des gallates, pectates, des matières colorantes à l'état de laques, fer, alumine, etc.

On verse les 188 centimètres cubes (ou les 200 centimètres cubes) dans un verre à pied, on y ajoute de l'AzH^3 jusqu'à réaction alcaline.

La chaux naissante se combine à $C^4H^6O^6$ pour donner $C^4H^4CaO^6$. Après quoi on ramène à une réaction légèrement acide (1).

On laisse reposer au moins 6 heures. Le tartrate de chaux se précipite et au-dessus du précipité il y a une couche trouble que l'on décante avec soin. On ajoute la même quantité d'eau que celle prélevée dans la décantation. On laisse reposer à nouveau. On décante, on réunit sur un filtre plissé taré et on lave jusqu'à ce que la solution ne présente plus de saveur à la langue. On ferme le filtre en ayant soin de rabattre un à un les plis.

On sort le tartrate de chaux de l'entonnoir et on le porte une demi-heure sur une brique, puis dans l'étuve qui ne doit pas dépasser 75°. Environ deux heures après, alors que sous la pression des doigts le tartrate de chaux desséché craque légèrement, on opère la première pesée au centigramme près. On remet à l'étuve une demi-heure, on pèse une seconde fois et l'on recommence de demi-heure en demi-heure jusqu'à ce que la différence entre les deux poids trouvés se trouve comprise entre 0.10 et 0.15.

Le tartrate de chaux cristallise avec $4H^2O$ et a pour poids atomique 260.

Comme l'on a pris 50 grammes de matière et que l'on a opéré sur la moitié, il vient :

$$\text{Acidité } \% \ C^4H^6O^6 = \frac{100}{25} \times \frac{120}{260} \times p = 4 \times 0{,}5769\, p,$$

p étant le poids de tartrate de chaux.

(1) La coloration de la liqueur, primitivement rouge cramoisi — pour les lies rouges — devient bleu sale par l'action de l'ammoniaque en même temps qu'il y a précipitation du tartrate, et l'on ramène la coloration à une teinte vieux rose par l'acide acétique.

Le tartrate de chaux obtenu présente une faible coloration due à la présence de quelque laque insoluble formée par l'alumine et l'oxyde de fer avec la matière colorante. L'alumine qui, dans la longue précipitation du tartrate de chaux, se serait déposée, est en partie éliminée par la décantation. On retrouve également dans le tartrate des traces de sulfate de chaux ainsi que des phosphates de chaux et de magnésie. Les malates de chaux se précipitent tardivement dans le mélange. Il faut éviter de trop laver le tartrate de chaux qui est faiblement soluble dans l'eau, lorsqu'il ne se trouve pas en liqueur acide, et de trop le dessécher à l'étuve.

Le procédé Marseillais donne dans ses résultats une variation sensible; le chiffre paraît être toujours inférieur au titre réel de la matière. Il est à remarquer que le choix du volume de 188 centimètres cubes et 200 centimètres cubes est par trop arbitraire et présente par cela même un défaut analytique.

2° *Procédé P. Carles, où à l'acétate de chaux.* — Ce procédé n'est qu'une variante du précédent, mais il n'exige pas l'emploi d'une si grande quantité de matière tartreuse, tout en ayant, au point de vue du résultat, une précision égale.

On prend 50 grammes de matière à essayer finement pulvérisée que l'on délaye dans 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20°B et on agite de temps en temps pendant une heure. (Si on opère en été ou si on tiédit très légèrement la liqueur, la dissolution totale a lieu dans une demi-heure). On ajoute alors assez d'eau pour compléter les 500 centimètres cubes à la température ambiante. On mélange le tout et on filtre. On mesure 100 centimètres cubes de ce liquide correspondant à 10 grammes de matière ; on les verse dans un vase à précipité à bec et pendant que d'une main on imprime un mouvement giratoire, on ajoute lentement 30 centimètres cubes de solution d'acétate de chaux [contenant environ 250 grammes d'acétate de chaux sec au litre. Pour conserver indéfiniment cette solution, facilement altérable, on n'a qu'à l'agiter avec 2 ou 3 grammes de chloroforme].

Au premier moment il se produit un trouble, puis la liqueur s'éclaircit et au bout d'un quart d'heure le fond du vase se recouvre de cristaux. Alors on continue à ajouter de la même solution, on attend encore un quart d'heure. Enfin on recommence avec 10 centimètres cubes de solution d'acétate, on agite très vivement avec une baguette et on laisse reposer 1 heure. On fait passer le liquide, puis les cristaux sur un filtre lavé sans plis, taré d'avance et on lave à l'eau tout le sel de chaux retenu.

On sèche le tartrate de chaux à une température inférieure à 60°, sous peine de diminuer considérablement les rendements vrais. Dès qu'à cette température le poids du tartrate reste constant, on défalque le poids du filtre et on multiplie par 5.769 le poids net obtenu. Ce nombre indique la teneur en acide tartrique dans 100 grammes de matière tartreuse.

III. — *Dosage de l'acide tartrique total à l'état de bitartrate de potasse.*

Procédé Goldenberg et Giromond. — Ce procédé, dont le suivant n'est qu'une modification, est caractérisé par ce fait que la matière tartreuse est directement attaquée par le carbonate de potasse, sans avoir été mise en contact avec l'acide.

Il donne des résultats exacts ; toutefois, l'attaque étant plus vive par HCl, le procédé modifié est préférable.

D'ailleurs le virage par les indicateurs utilisés pour le dosage acidimétrique est plus net, l'HCl combiné au CO^3K détruisant en partie la matière colorante.

Aussi, nous nous bornons à donner l'analyse suivante préconisée dans les laboratoires allemands, notamment au Chemisches Laboratorium von Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Procédé Goldenberg modifié. — Ce procédé qui a acquis droit de cité dans la plupart des laboratoires n'est autre que celui de Goldenberg et Giromond dans lequel la matière tartreuse est traitée par l'acide chlorhydrique tout d'abord, ce qui met en liberté tout l'acide tartrique.

On procède comme suit : Peser exactement 6 grammes de lie pulvérisée que l'on verse dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes. On ajoute 9 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de D = 1,10. On ajoute peu à peu un même volume d'eau et on agite vivement le ballon, jusqu'à ce que toute la matière se trouve en contact avec l'acide. On abandonne au repos environ trois heures (minimum) en agitant de temps à autre. Le mélange porté au volume de 100 centimètres cubes au moyen d'eau distillée est ensuite filtré sur un filtre plissé sec. Du filtrat, on prélève 50 centimètres cubes dans un bécher couvert. On y ajoute 3 grammes de carbonate de potasse dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, et l'on fait bouillir jusqu'à expulsion complète de l'acide carbonique et précipitation complète de carbonate de chaux, sous la forme d'une poudre cristalline. Le précipité est séparé par filtration et lavage. Le filtrat est évaporé dans une capsule en porcelaine au bain-marie jusqu'à un volume d'environ 10 centimètres cubes. Brusquement on retire la capsule du feu et l'on ajoute 3 à 4 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On agite vivement en ayant soin de détruire les grumeaux qui ont pu se former. Au bout d'un quart d'heure, on délaye minutieusement avec 100 centimètres cubes d'alcool pur à 95°C. On

agite pour rendre cristallin le précipité de bitartrate, on laisse déposer, ou décante sur un filtre de 9 centimètres de diamètre. On élimine entièrement l'acide acétique en excès par des lavages soigneux et répétés à l'alcool, puis on place le filtre à l'étuve une minute pour évaporer l'alcool. On jette filtre et précipité dans un matras conique. On titre le liquide bouillant avec la liqueur sodique en présence de la phtaléine du phénol (1).

On a l'équation :

$$\underset{376}{2(C^4H^5KO^6)} + \underset{62}{Na^2O} = C^4H^6Na^2O + C^4H^6K^2O^6 + H^2O.$$

A 62 grammes de Na^2O correspondent 376 grammes de bitartrate de potasse, c'est-à-dire 2×150 d'acide tartrique.

$$1 \text{ gramme correspondra à } \frac{2 \times 150}{62}.$$

A 1 centimètre cube de liqueur normale représentant 0,031 de Na^2O correspondra

$$\frac{2 \times 150 \times 0{,}031}{62} = 0{,}150.$$

Si l'on a versé Ncc. pour obtenir la neutralité, comme l'on a opéré sur 3 grammes de matière, il vient :

$$C^4H^6O^6 \ {}^0/_0 = \frac{N \times 0{,}150 \times 100}{3} = 5N \ (1).$$

Correction. — Au début de l'analyse dans le ballon jaugé de 100 centimètres cubes on n'a pas exactement 100 centimètres cubes du liquide à cause du dépôt formé par la lie. Jusqu'à des lies de vin d'une teneur de 20 $^0/_0$ en $C^4H^6O^6$ on retranche 0,7 gr. du résultat trouvé, et, pour les teneurs plus élevées, si n est la différence entre la teneur fournie par l'équation (1) et la teneur 20, on retranche du résultat trouvé dans (1) 0,7 + 0,02 n et l'équation, avec sa correction, devient :

$$C^4H^6O^6 \ {}^0/_0 = 5n - \left[0{,}7 + 0{,}02(5n - 20)\right].$$

Cette correction est fournie par l'expérience qui a confirmé toujours l'exactitude des résultats qu'elle donne.

Dans le cas des tartres bruts, des tartrates de chaux, l'on fait digérer 3 grammes de matière dans l'acide chlorhydrique et l'on caustifie comme précédemment. Toutefois, dans le résultat il est inutile de faire la correction, la matière se dissolvant intégralement dans HCl, et si N est le nombre de centimètres cubes de liqueur normale versés pour obtenir la neutralité, il vient :

$$C^4H^6O^6 \ {}^0/_0 = 10\,N.$$

Nouvelle méthode de M. John Moszcenski. — La matière tartreuse est traitée par l'acide sulfurique dilué, puis par l'alcool qui dissout à la fois l'acide tartrique et l'excès de SO^4H^2 présent dans la liqueur. On filtre une portion de ce liquide alcoolique et on l'additionne d'une solution alcoolique d'acétate de potasse qui précipite tout l'acide sulfurique à l'état de SO^4K^2 et l'acide tartrique à l'état de crème de tartre. Le précipité est filtré, lavé à l'alcool fort et finalement soumis au titrage. Tel est en principe le nouveau procédé de M. John Moszczenski dont le *Moniteur Scientifique* a publié tous les menus détails d'opération dans la livraison d'août 1898, p. 587-588.

Dosage du bitartrate de potassium.

Essai à la casserole. — Le procédé d'analyse le plus simple et le plus anciennement connu répond aux desiderata du raffineur de tartre qui prévoit en petit le rendement qu'il pourra tirer des matières tartreuses en traitement. Toutefois s'il n'est pas accompagné d'un dosage acidimétrique, ses résultats risquent fort d'être erronés.

Mode opératoire. — On prend 50 grammes de matière tartreuse finement pulvérisée, on fait bouillir dans 1.200 centimètres cubes d'eau environ pendant 10 minutes, dans une bassine profonde et peu évasée. Puis on décante le mélange bouillant, en ayant loin d'arrêter les impuretés en suspension avec une passoire, dans une terrine en terre (de préférence à une casserole en métal) qui étant mauvais conducteur de la chaleur conserve plus longtemps la liqueur chaude en produisant des cristaux beaucoup plus gros. Une terrine sera d'autant meilleure qu'elle aura servi a un plus grand nombre d'opérations. Le bitartrate, d'après M. Laval, qui s'inclut dans les pores de la terrine favorise la formation des cristaux à la façon de la cristallisation spontanée produite par les cristaux d'un sel isomorphe que l'on introduit dans un liquide sursaturé. On abandonne au refroidissement durant vingt-quatre heures, à ce moment le liquide est réduit par évaporation à environ 950 centimètres cubes ou un litre. On décante la liqueur, après quoi on sépare les cristaux de leurs impuretés par lixiviation.

---

(1) Ce laps de temps est suffisant et en prolongeant le repos on obtient des résultats trop forts. Dans notre livraison d'août 1898, lire l'intéressante remarque de M. J. Schafer.

On ne peut prolonger le repos, sans inconvénient, que lorsqu'on épuise la matière avec un mélange d'éther et d'alcool avant de l'analyser.

On mesure les eaux-mères recueillies et on parfait leur volume de 1 litre à l'aide d'un peu d'eau pure que l'on peut utiliser pour rincer finalement les cristaux. On sèche les cristaux sur des assiettes en faïence non vernissées très poreuses. La dessication est très rapide même à l'air libre. Dans cette suite d'opérations, le tartrate de chaux et tous les corps insolubles dans la matière tartreuse sont restés dans la première bassine. Le bitartrate sec recueilli multiplié par 2 + 10 °/₀ donne le rendement en cristaux.

Le facteur additif de 10 °/₀ représente la quantité de sel qui reste dissous dans 1 litre d'eau mère à condition que la température soit restée stationnaire dans les limites de 13° à 17°. Mais si le thermomètre s'écarte de ces nombres à la fin de l'opération, soit au-dessous, soit au-dessus, le titrage peut varier.

C'est pourquoi il faut avoir soin de laisser la température invariable et de ne jamais la laisser s'abaisser au-dessous de 13° bien qu'au moment du lavage elle soit revenue dans les limites précitées, car le tartrate ayant plus de tendance à se déposer par le froid qu'à se redissoudre par la chaleur, l'on obtient à la fin un rendement exagéré.

Une erreur pourrait se produire également si le volume primitif du liquide du cristallisoir s'était trop réduit par évaporation. Aussi est-il nécessaire d'opérer strictement avec le volume de dissolvant déterminé.

Remarque. — Les cristaux à la casserole ne sont pas constitués par du bitartrate pur et leur richesse est des plus variables. Les impuretés viennent même baisser le titre et l'on rencontre des cristaux d'aspect assez riche qui en renferment 30 à 40 °/₀.

Comme on le voit cette méthode n'est intéressante qu'au point de vue de la fabrication dans une raffinerie de crème de tartre, et pour obtenir un résultat exact il serait nécessaire de faire une nouvelle analyse pour contrôler la richesse de ces cristaux. Il est donc préférable de n'avoir recours qu'à une simple analyse qui donnera du premier coup les résultats cherchés avec une précision encore plus grande.

Dosage acidimétrique direct. — Sur un échantillon moyen de 1 kilogramme de la matière tartreuse à essayer, laquelle on a soin de réduire en poudre fine, on prélève 4,703 gr., nombre égal au 1/40 de l'équivalent du bitartrate de potasse = 188,15. On chauffe dans un vase conique avec 3/4 litre d'eau et l'on verse à l'ébullition la soude normale.

Le nombre de cc. de liqueur normale ajouté pour obtenir le virage × par 4 donne la proportion pour 100 de bitartrate de potasse.

Remarque. — Il faut avoir soin de répéter l'analyse en laissant le liquide chauffer très longtemps. Il ne faut pas dépasser le point de virage, c'est-à-dire ajouter un excès de soude normale, puis un léger excès d'acide normal et enfin revenir à la neutralisation par la soude normale. On arrive, après avoir retranché les cc. d'acide normal de la quantité totale de soude, à un résultat trop fort parce que les matières colorantes agissent sur la lessive.

La couleur propre de la dissolution de la matière tartreuse s'opposant à ce qu'on puisse avec un indicateur, saisir le moment juste où la neutralité est atteinte, il sera nécessaire d'opérer avec un volume d'eau égal à celui du liquide essayé, en y versant de la soude normale jusqu'à virage du papier. On retranchera les centimètres cubes qu'il faudra dans ce cas de ceux qu'on aura trouvés dans l'analyse réelle.

Toutefois, malgré cela, il est à remarquer que les résultats sont toujours entachés d'une erreur, car les tartres et les lies surtout renferment des acides organiques susceptibles de majorer les résultats (acide tannique, malique, acétique, pectique, etc...) Quant aux sels acides ajoutés parfois frauduleusement, ils viennent eux aussi donner une teneur plus riche que la réalité.

Procédé anglais. — On prélève 2 grammes de matière et on traite par 200 centimètres cubes d'eau bouillante environ. Filtrer, faire évaporer la solution au bain-marie jusqu'à réduction à 20 grammes et la mélanger avec 200 centimètres cubes d'alcool fort. Laisser déposer douze heures, séparer le précipité par filtration, et le doser à l'aide d'une solution alcaline titrée de soude.

Cette méthode très élégante nécessite trop de manipulations pour n'être pas entachée d'erreurs inévitables provenant de pertes.

Procédé par dosage de carbonate de potasse. — Cette analyse, bien que très compliquée, est entachée des mêmes erreurs précédentes, résultant de la présence des acides pouvant accompagner les matières tartriques. Toutefois il est bon d'en indiquer la marche. On opère comme suit :

On carbonise 10 grammes de matière tartreuse dans une capsule d'argent ou nickel et l'on chauffe assez longtemps, mais pas trop fortement, au contact de l'air, pour être certain que l'on a décomposé toute la matière organique. On pèse et l'on note cette différence de poids.

On fait ensuite bouillir le résidu avec de l'eau, on filtre, on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus alcalin, et l'on fait 500 cc. avec le liquide total.

Dans 200 centimètres cubes on mesure la quantité de potasse à réaction alcaline (potasse carbonatée ou potasse hydratée) : — On acidule 100 centimètres cubes avec de l'acide chlorhydrique, on y ajoute du chlorure de baryum et s'il se forme un précipité de sulfate de baryte on le recueille et on le pèse. On rapporte les résultats de l'analyse à la totalité du liquide.

Si l'on n'a pas trouvé d'acide sulfurique les cc. d'acide normal saturé correspondent à la quantité de carbonate de potasse provenant du tartrate acide de potasse.

Il faudra calculer que pour 100 centimètres cubes d'acide normal on a 18,813 gr. de tartrate acide contenant 13,2 gr. d'acide tartrique ; mais si l'on a trouvé de l'acide sulfurique, c'est-à-dire du sulfate de potasse, cela a dû provenir de l'action du sulfate de chaux sur le carbonate de potasse ; dans ce cas on ne peut plus conclure directement la quantité de bitartrate de la quantité de carbonate de potasse trouvée. Il faut alors pour chaque 40 milligrammes d'acide sulfurique trouvé, ajouter 1 centimètre cube normal à ceux qui ont saturé les 500 centimètres cubes de la liqueur renfermant la potasse carbonatée et hydratée, et c'est avec cette somme qu'il faut faire le calcul à raison de 18.813 gr. de tartrate acide de potasse pour 100 cc. d'acide normal.

Cette analyse intéresse tout particulièrement la grande industrie des cendres gravelées. La perte de poids retranchée du poids initial de tartre ou de lie soumis à l'essai donne le rendement de ces dernières en cendres et l'essai alcalimétrique avec la correction relative à la présence du sulfate de chaux fournit la valeur potassique des cendres gravelées.

Procédé Klein, publié dans le Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie 1885, 3e livraison. — Ce procédé est basé sur la solubilité du bitartrate dans l'eau bouillante et son insolubilité en présence d'une solution de chlorure de potassium.

On dissout dans 3/4 de litre d'eau bouillante 3,76 gr. de matière. On laisse refroidir et on y ajoute de l'eau distillée jusqu'à 1 litre. On filtre 500 centimètres cubes que l'on déssèche au bain-marie en y ajoutant 5 grammes de chlorure de potassium. On a soin d'agiter fortement pendant un quart d'heure le contenu de la capsule jusqu'à ce que le tout soit bien refroidi ; ensuite on jette sur un filtre sans plis et on lave le filtratum avec la solution de chlorure de potassium. On évapore le liquide qui mouille le bitartrate en laissant le filtre quelques minutes à l'étuve.

On jette ce filtre sec dans un vase conique en ajoutant de l'eau distillée et l'on titre avec une solution normale de soude, au tournesol ou à la phtaléine du phénol, le liquide bouillant. Si l'on a n cc. de liqueur normale de soude, on a :

$$\text{Bitartrate } \% = \left(\frac{2 \times 188 \times 0{,}031 \times 100}{62 \times 1{,}88}\right) n = n \times 10.$$

Remarque. — Il faut que la lie soit très finement pulvérisée et qu'elle soit bien épuisée par l'eau bouillante, ce que l'on obtiendra en opérant deux ou trois lavages successifs de la lie qu'on laisse déposer un peu après chaque lavage bouillant. Il faut ensuite laisser refroidir la capsule le plus longtemps possible (après addition de KCl) en la soumettant à un courant d'air très froid(1).

Analyse du tartrate de chaux.

Cette analyse n'est à vrai dire nullement particulière car de tous les procédés préconisés le plus simple est de déduire la proportion de ce sel dans la matière tartreuse de la quantité d'acide tartrique total trouvé par l'essai à l'acidité totale dont on a eu soin de retrancher l'acide tartrique relatif à l'essai au bitartrate de potassium. De cette différence on tire la quantité de $C^4H^6O^6$ relative au tartrate de chaux.

Il est donc nécessaire de choisir dans les divers procédés précités ceux d'une exactitude parfaite, sans quoi l'on multiplierait les erreurs. C'est pourquoi il est bon de suivre pour l'acidité totale le procédé Goldenberg modifié, et pour le bitartrate le procédé Klein.

Fraudes.

Les fraudes les plus diverses sont mises en œuvre pour la falsification des matières tartreuses. La plus commune est celle qui consiste à additionner le dérivé tartrique d'un sel acide de potasse pour faire croire à une plus forte teneur en bitartrate, notamment le bisulfate. Toutefois, avec les procédés Klein et Goldenberg, cette fraude n'a plus d'intérêt, puisque les acides autres que l'acide tartrique sont éliminés par les eaux de lavage au KCl et à l'alcool.

Cette fraude, qui peut faire commettre une erreur grossière, puisque 100 grammes de bisulfate agissent sur la liqueur sodique comme le feraient 138,20 de bitartrate de potasse pur, ne peut être décelée si l'essayeur analyste a l'habitude de titrer avec les procédés anglais ou acidimétrique direct.

Une fraude assez curieuse consiste en l'addition d'alun de chrome à la lie rouge ou au tartre rouge. Ce sel présente, en dissolution, une réaction acide par suite de la présence de l'acide sulfurique libre, et les cristaux broyés ont le même aspect que la lie.

Les chiffres donnés par les méthodes anglaise et acidimétrique directe seront majorés, et par la méthode marseillaise l'on ne pourra connaître la teneur exacte en $C^4H^6O^6$, car l'alun de chrome soluble dont HCl donne par AzH^3 un précipité gélatineux qui englobe le tartrate de chaux précipité et qui a la coloration (vert-gris clair) d'hydrate de chrome, analogue en partie à la laque présente dans le sel de chaux. A la pesée on obtiendra donc des poids trop forts.

(1) L'insolubilité du bitartrate de potassium en présence du KCl n'est vraie que pour de basses températures. M. Ch. Blarez a énoncé sa loi de variation.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Sur l'analyse commerciale des bauxites au point de vue de leur utilisation à la fabrication de l'alun.

Par **MM. W. B. Philips** et **D. Hancock.**

(*Industries and Iron*, 1898, p. 263).

Les méthodes d'analyse de la bauxite doivent être basées, autant que possible, sur l'utilisation même que l'on entend donner à cette matière première. S'il s'agit, par exemple, de la fabrication de l'alun, on conçoit que la bauxite doit être aisément soluble dans l'acide sulfurique et que la masse acidifiée se laisse filtrer et laver facilement. Sans doute, il est difficile au chimiste d'établir exactement sa méthode d'analyse d'après une opération industrielle sur laquelle il est souvent mal renseigné. Il faut donc se borner à obtenir des résultats qui diffèrent aussi peu que possible de ceux fournis par le traitement de la bauxite à l'usine même.

Si l'analyse de la bauxite se borne à une simple détermination de l'alumine, il est certain que la plupart des méthodes employées au dosage de cette substance en présence de silice, d'oxyde de fer et d'acide titanique peuvent être employées plus ou moins avantageusement. Mais, au point de vue de la fabrication de l'alun, il est à peine besoin de rappeler que la quantité d'alumine totale est d'importance secondaire par rapport à la proportion de cette alumine qui est susceptible de se dissoudre dans l'acide sulfurique. En somme, la bauxite employée à cette fabrication doit répondre à quatre conditions que je classerai, d'après leur importance, ainsi qu'il suit :

1. — Solubilité de l'alumine dans l'acide sulfurique.
2. — Filtration rapide.
3. — Lavage rapide.
4. — Absence de substances qui, en se dissolvant, diminueraient la qualité de l'alun produit.

On peut différer d'opinion sur l'importance relative des trois dernières conditions ; mais celle de la première prime toutes les autres d'une façon certaine. Si, par exemple, la bauxite est ferrugineuse, la quatrième condition pourra prendre, comme importance, la place de la seconde ; mais j'ajouterai que, à l'heure actuelle (et probablement pour longtemps encore) on ne fait usage que de bauxites très pures à ce point de vue. Les achats de bauxite de seconde qualité sont à peu près nuls, et la teneur en fer des bauxites industrielles est toujours très faible.

La bauxite de Géorgie et celle de l'Alabama consistent en trihydrate d'alumine $Al^2(OH)^6$ ou Al^2O^3, $3H^2O$ mélangé d'argile.

Il existe trois hydrates d'alumine parfaitement connus, qui sont :

1° Le monohydrate (diaspore) Al^2O^3, H^2O ou $Al^2O^2(OH)^2$, contenant :

Alumine	85,02 °/₀
Eau.	14,98 »

2° Le dihydrate Al^2O^3, $2H^2O$ ou $Al^2O(OH)^4$, contenant :

Alumine	73,94 °/₀
Eau.	26,06 »

3° Enfin le trihydrate (hydrargillite, gibbsite), contenant :

Alumine	65,41 °/₀
Eau.	34,59 »

La formule $(AlFe)^2O(OH)^4$, adoptée par Roscoe et Schorlemmer (1) pour la bauxite, ne semble pas répondre à la composition du minerai américain.

En supposant pour le moment que la bauxite consiste en un mélange de trihydrate d'alumine, d'argile et peut-être d'un hydrate inférieur, les méthodes d'analyse, toujours en ce qui concerne la fabrication de l'alun, doivent être basées sur le dosage de deux facteurs distincts :

1° Proportion d'alumine existant sous forme de trihydrate et facilement soluble dans l'acide sulfurique.

2° Proportion d'alumine existant sous forme d'un autre composé, par exemple sous forme d'un hydrate inférieur ou d'argile, moins soluble dans l'acide sulfurique, mais susceptible cependant d'être utilisée dans la fabrication.

Il est évident que la première espèce d'alumine est plus importante que la seconde au point de vue économique, et que s'il existe dans la matière première deux ou plus de deux variétés d'alumine diversement solubles dans l'acide sulfurique, le fabricant a intérêt à connaître leurs proportions respectives.

Jusqu'ici, les méthodes d'analyse de la bauxite se bornaient à fournir la teneur en alumine totale sans différencier entre elles les diverses sortes d'alumines. Parmi ces méthodes, il en est deux qui sont aujourd'hui d'un usage très répandu : celle de Pittsburg, imaginée par J. O. Handy, et celle de Spence. Ces deux méthodes indiquent d'attaquer la bauxite par l'acide sulfurique, d'évaporer jusqu'à l'apparition des fumées d'anhydride et de prolonger le chauffage pendant quelque temps. M. Handy recom-

(1) *Treatise on Chemistry*, II, [1], p. 444.

mande pour l'attaque du minerai, un mélange d'acide chlorhydrique de densité 1,20, d'acide nitrique de densité 1,42 et d'acide sulfurique de densité 1,20, ces trois acides étant employés dans les rapports 1 : 3 : 6. Quant à M. Spence, il emploie un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'eau. Dans chaque cas, le rapport entre le mélange acide et la bauxite est le même, soit 1 gramme de bauxite et 5 centimètres cubes d'acide.

En suivant l'une ou l'autre de ces méthodes, c'est-à-dire en reprenant la masse par l'eau, faisant bouillir, filtrant et lavant à fond, le résidu ne renferme plus qu'une très faible quantité d'alumine. Les nombreuses analyses que nous avons faites nous ont montré en effet, que, dans ces conditions, on ne laisse même pas 1 °/₀ d'alumine dans la portion insoluble, en sorte qu'on peut considérer l'extraction comme pratiquement complète.

Il va de soi que les fabricants d'alun ont présenté des objections à ces méthodes. Ils ont montré que, à leur point de vue, le rendement en alumine est trop élevé, et qu'en poussant l'attaque jusqu'à l'apparition des fumées blanches, soit qu'on fasse usage du mélange d'acides ou de l'acide sulfurique seul, on décompose et l'on dissout des composés aluminifères qui ne répondent nullement à la préparation de l'alun. En conséquence, la proportion d'alumine fournie par l'analyse ne saurait être considérée en aucune façon comme représentant la proportion véritable d'alumine soluble.

En laissant de côté la question même de la fabrication, que nous ne discuterons point, les objections précédentes semblent parfaitement raisonnables. Nous avons donc entrepris une série de recherches sur la bauxite commerciale, non pas tant en vue de déterminer sa teneur exacte en alumine que pour chercher à différencier les divers constituants aluminifères qu'elle est susceptible de contenir. Les résultats que nous avons obtenus nous paraissent très intéressants, aussi bien pour le vendeur que pour le consommateur. Ils montrent qu'on peut déterminer sans difficulté l'alumine existant à l'état de trihydrate, et par conséquent facilement soluble, et d'autre part l'alumine à l'état d'argile ou d'hydrate inférieur, dont la solubilité est moindre.

Dans un lot de 300 livres de bauxite destinée à la fabrication de l'alun nous avons prélevé cinq échantillons distincts, dont voici la descriprion :

A. — Echantillon moyen du lot entier.
B. — Partie blanche, friable, exempte de taches d'oxyde de fer.
C. — Variété compacte, couleur crème, à cassure conchoïdale et d'aspect lustré.
D. — Variété très riche en nodules fortement tachés d'oxyde de fer.
E. — Argile (probablement halloysite).

La séparation de ces différentes variétés par lévigation est impossible ; leurs densités sont presque identiques, comme on peut en juger par les chiffres suivants :

	Densité
Echantillon B	1,77
» C	1,74
» D	1,74
» E	1,76

2 grammes de l'échantillon A, passés au tamis de 60 mailles par pouce, ont été traités par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 50° B. au bain-marie à 100° C. La durée du chauffage est indiquée ci-dessous. Le produit de l'attaque a été repris par 100 centimètres cubes d'eau, chauffé au bain-marie pendant dix minutes, puis filtré et lavé à l'eau bouillante.

	°/₀
Alumine extraite en 2 heures	53,37
» 1 »	53,18
» 1 »	53,21
» 1/2 »	51,27

Les autres échantillons ont été traités de la même manière pendant une heure. Aucune des solutions ne renfermait d'acide titanique, et la proportion d'oxyde de fer dissous était extrêmement faible.

Les résidus insolubles ont été séchés à 100° C. sur des filtres tarés, puis pesés. Le filtre et son contenu ont été ensuite calcinés et pesés de nouveau. La différence des deux pesées représente l'eau de combinaison. Quant à la proportion d'eau combinée primitivement à l'alumine passée en solution, elle a été déterminée de deux manières différentes :

1° En déduisant du poids de la prise d'essai le poids du résidu séché à 100° C., puis retranchant de ce premier résultat la somme du poids d'alumine, d'oxyde de fer et d'humidité.

2° En retranchant de la perte au feu la somme de l'humidité totale et de l'eau combinée du résidu insoluble.

La première de ces deux méthodes est probablement la plus correcte.

Voici maintenant les résultats d'analyse :

PORTION SOLUBLE

	A	B	C	D	E
Humidité	0,70	0,38	0,94	0,56	0,45
Oxyde de fer	0,93	0,22	0,21	0,96	0,20
Alumine	53,21	58,03	58,94	48,69	3,11
Eau combinée (1re méthode)	28,28	30,78	31,00	25,77	1,87
» (2e »)	28,17	31,14	31,31	25,90	1,05
» (moyenne)	28,23	30,96	31,15	25,83	1,46
» (calculée)	28,20	30,75	31,26	25,80	1,64

Portion insoluble

	A	B	C	D	E
Eau combinée	1,79	1,10	0,91	2,59	12,83
Alumine	4,15	2,69	2,39	7,48	37,70
Silice	7,28	3,06	2,40	8,85	42,88
Acide titanique	3,63	8,70	3,08	4,82	1,10

Ces résultats donnent bien comme formule de la portion soluble Al^2O^3, $3H^2O$ ou $Al^2(OH)^6$. Quant à l'oxyde de fer, la bauxite le contient aussi, très probablement, sous la forme hydratée. Dans ce cas, il y aurait lieu d'introduire une petite correction, compensée d'ailleurs par le rôle du résidu argileux dont nous parlerons tout à l'heure.

Les chiffres donnés pour la portion insoluble ont été vérifiés par des doubles dosages, et quelquefois même par un plus grand nombre d'analyses, comme dans le cas de l'échantillon E, dont la teneur en eau était difficile à déterminer par suite de la forte proportion de résidu insoluble.

Nous n'avons que peu de chose à dire de la composition du résidu insoluble. Mais les résultats d'un grand nombre d'analyses semblent indiquer qu'il est constitué par une argile du type halloysite ou tirolinite. Le titane s'y trouve à l'état d'oxyde hydraté (acide titanique ou métatitanique). Ce résidu contient également des proportions variables de quartz ou de sable siliceux. Il est à peu près certain que le corindon et le rutile s'y trouvent en petite quantité, bien qu'aucun de ces deux minéraux n'ait pu être identifié avec certitude.

De tout ceci, il résulte d'une façon absolue que le constituant utile de la bauxite est le trihydrate d'alumine. Il serait donc logique de prendre pour base d'évaluation commerciale la proportion de ce composé. La seule objection que l'on pourrait faire à cette proportion est qu'en réalité l'extraction industrielle de l'alumine sera toujours un peu supérieure à celle qu'indique l'analyse par suite d'une attaque partielle de l'argile.

Au début de nos recherches, notre intention était de soumettre les différents échantillons de bauxite à des traitements systématiques, en faisant varier la température, la concentration de l'acide, le degré de finesse du minerai, etc. D'autres travaux urgents nous ont empêchés d'accomplir ce programme dans tous ses détails ; mais les résultats que nous avons obtenus permettront cependant de jeter quelque lumière sur cette question d'un si grand intérêt industriel.

L'acide sulfurique à 40° B. dissout pratiquement la même proportion d'alumine que l'acide à 50° B. La bauxite passée au tamis de 60 mailles par pouce donne la même proportion d'alumine soluble que la même bauxite passée au tamis de 100 mailles.

Nous avons déjà donné quelques résultats relatifs à l'influence de la durée du traitement. Tous ceux que nous avons obtenus montrent que si l'une quelconque des variables (durée, température, concentration de l'acide, finesse du minerai) augmente, la proportiou d'alumine dissoute croît rapidement au début, et le rapport $Al^2O^3 : 3H^2O$, atteint presque aussitôt, demeure constant pour des variations assez considérables de chaque facteur ; puis la proportion d'alumine dissoute croît de nouveau, et le rapport tend vers la limite $Al^2O^3 : 2H^2O$.

Il serait, croyons-nous, difficile de mieux prouver que la bauxite n'est pas un composé défini, mais bien un mélange.

Si l'on venait à mélanger de l'argile à de la bauxite, les méthodes d'analyse actuellement en usage ne sauraient déceler que très imparfaitement cette falsification. Elles indiqueraient une diminution de la proportion d'alumine, une augmentation de la proportion de silice, mais rien sur la proportion exacte d'argile ajoutée. Il n'en serait plus de même si l'on pouvait déterminer la teneur du minerai en trihydrate $Al^2(OH)^6$. Afin d'établir une méthode d'analyse sur une base scientifique, il s'agit donc de prouver :

1° Que toute l'alumine existant à l'état de trihydrate Al^2O^3, $3H^2O$ est extraite par le traitement à l'acide sulfurique ;

2° Que cette alumine dissoute n'est pas mélangée d'alumine provenant d'une autre origine.

Nous avons opéré sur les échantillons A et E ; 2 grammes de substance ont été traités à la manière ordinaire par 15 centimètres cubes d'acide sulfurique à 50° B. pendant une heure à la température de 100° C. Le résidu était lavé, séché à 100° C., pesé, puis traité de nouveau comme précédemment, et ainsi de suite jusqu'à extraction complète.

Voici les résultats :

	Proportion d'alumine soluble A	E
Première extraction	53,18 %	3,21 %
Deuxième extraction	0,22 »	1,20 »
Troisième extraction	» »	1,08 »

Il est certain que le résidu ne pouvait contenir une proportion appréciable de trihydrate $Al^2O^3.3H^2O$, sinon le résultat de la seconde extraction eût été plus élevé. Il semble cependant, d'après les essais E, que l'acide sulfurique décompose lentement l'argile, et il est probable que l'alumine additionnelle indiquée dans la seconde extraction de A provient en réalité de l'argile que contenait le résidu de cet échantillon. Il sera donc utile de déterminer plus tard la concentration minimum de l'acide qui permet de dissoudre en une heure et à 100° C. la totalité du trihydrate d'alumine. Dans ces conditions, l'action de l'acide sur l'argile sera probablement très faible et pourra être compensée par une correction sur le résultat.

Quoi qu'il en soit, les résultats sont très suffisamment approchés pour les analyses commerciales. L'erreur sur le dosage du trihydrate est, au maximum, de 0,5 %, et elle est toujours dans le même sens pourvu que l'on opère dans des conditions identiques. Les résultats sont donc très concordants, et l'on en peut juger par les chiffres suivants qui représentent la teneur des divers échantillons en trihydrate d'alumine soluble.

	A	B	C	D	E
Essai I	53,21	58,03	48,94	48,69	3,11
» II	53,18	58,00	48,80	48,80	3,12
» III	53,14	58,10	»	»	3,08
» IV	53,26	»	»	»	»

Il faut noter que l'erreur du dosage dépend de la proportion du résidu insoluble. Une bauxite de composition moyenne donnerait environ 20 % de résidu. Le résultat en alumine soluble serait probablement trop fort de 0,25 %, et le résultat calculé en $Al^2(OH^6)$ serait trop fort de 0,35 %. Au lieu de pousser l'attaque de la bauxite jusqu'à dégagement d'anhydride sulfurique, comme on le fait généralement, nous croyons donc préférable de traiter la substance par l'acide à 50° B., pendant une heure, à la température de 100° C. seulement.

Nous indiquerons d'ailleurs plus loin la méthode d'analyse que nous proposons. Mais, dès à présent, nous croyons intéressant de comparer les résultats fournis par les différents procédés de dosage.

Un échantillon de bauxite, analysé par la méthode de Pittsburg (1), donnait 59,20 % d'alumine soluble. Notre méthode a donné 57,22 %. Un autre échantillon donnait 56,26 % par la méthode de Pittsburg et 53,38 % par la nôtre. Un troisième échantillon donnait respectivement 60,00 et 59,00 % d'alumine soluble ; un quatrième 54,87 et 53,00 %.

D'une façon générale, nous avons observé que les écarts entre les résultats de Pittsburg (ou de Spence) et les nôtres étaient d'autant plus faibles que la bauxite était plus pure. Ce résultat était d'ailleurs prévu, puisque la proportion d'alumine à l'état de trihydrate est d'autant plus élevée que la bauxite est plus pure.

Puisque nous avons démontré la nécessité de modifier la méthode actuelle d'évaluation des bauxites, il serait utile de donner un nom à l'alumine dissoute à 100° C. par l'acide sulfurique à 50° B. et un autre nom à celle que l'on dissout par traitement à l'acide sulfurique jusqu'à dégagement de fumées d'anhydride. Nous proposons le nom d'*alumine libre* pour celle qui est rendue soluble à 100° C., et le nom d'*alumine combinée* pour la différence entre la première et la seconde. La somme des deux sera l'*alumine utilisable*. Par exemple, si une bauxite contient 54 % d'alumine soluble en une heure, à 100° C., dans l'acide sulfurique à 50° B., on dira qu'elle contient 54 % d'alumine libre. Si, d'autre part, le dosage de l'alumine par la méthode de Pittsburg ou la méthode Spence donne 58 %, on dira que la bauxite contient 58 % d'alumine utilisable et 58 — 54 = 4 % d'alumine combinée.

A ce système de nomenclature on peut présenter l'objection suivante : L'alumine dite *libre* est, en réalité, combinée au même titre que l'alumine rendue soluble par l'acide fumant. Cette alumine *libre*, comme nous l'avons vu, est combinée à l'eau sous forme de trihydrate. Dans notre pensée, l'alumine libre est donc de l'alumine combinée sous forme de trihydrate et facilement soluble dans l'acide sulfurique. Quant à l'alumine que nous appelons *combinée*, nous ne saurions dire sous quelle forme elle existe réellement. Elle peut être à l'état d'argile, ou d'hydrate inférieure, ou même d'alumine anhydre Al^2O^3 soluble seulement dans l'acide sulfurique fumant. Ce point est d'importance absolument secondaire, l'essentiel est de savoir qu'elle ne se dissout pas à 100° C. dans l'acide sulfurique à 50° B., mais qu'elle se dissout lorsqu'on pousse l'évaporation jusqu'aux fumées blanches.

Il n'est pas dans notre intention d'attribuer une valeur exacte à l'alumine libre, à l'alumine combinée, ou encore à l'alumine utilisable ; c'est affaire aux exploitants et aux consommateurs. Dans le commerce des engrais, on est parvenu sans difficulté à s'entendre sur le prix de l'acide phosphorique soluble au citrate et sur celui de l'acide phosphorique utilisable, celui-ci étant la somme de l'acide soluble et de l'acide rétrogradé. Or, nous proposons simplement d'introduire dans l'industrie de l'alun un système qui est adopté depuis longtemps dans le commerce des engrais, et sur les avantages duquel il serait superflu d'insister. Dans le cas de la bauxite, le facteur qu'il faudrait prendre en considération serait la différence entre le trihydrate facilement soluble et l'alumine difficilement soluble du résidu.

Nous sommes convaincus que cette modification serait avantageuse pour tout le monde. Prenons un exemple :

Supposons un chargement de bauxite renfermant une argile telle que E (ce cas s'est justement présenté à nous). Si la bauxite préparée contient une proportion excessive de E, qui ne renferme que 3,11 % d'alumine libre, il va sans dire que sa valeur, au point de vue de la fabrication de l'alun, sera singulièrement amoindrie. Comparons C et E. Nous voyons que E contient 3,11 % d'alumine libre et que C en contient 58,94 %. D'autre part, le résidu insoluble de E fournit encore 37,70 % d'alumine et celui de C n'en fournit que 2,39 %. En d'autres termes, dans l'échantillon E l'alumine libre représente 7,62 % de l'alumine totale, tandis qu'elle représente 96,10 % dans l'échantillon C.

Prenons un autre exemple. Dans les meilleures bauxites on trouve une argile blanche qu'il est assez difficile de distinguer de la bauxite elle-même. On peut la mélanger à celle-ci en proportions considérables, sans qu'il soit possible de s'en apercevoir, ses propriétés physiques étant très analogues à celles de la bauxite pure. Dans les galeries d'exploitation, la ligne de séparation entre la bauxite et l'argile est, sans doute, facile à distinguer pour un œil tant soit peu exercé ; mais il est à peu près impossible

(1) Il s'agit ici de la méthode adoptée à l'usine de la *Pittsburg Reduction Company*.

d'empêcher les mineurs de franchir cette zone. Ceci est vrai en théorie et en pratique. Dans la bauxite la proportion d'argile est minimum lorsqu'on travaille au centre d'une poche. A mesure qu'on s'avance vers la paroi de cette poche, laquelle est formée d'argile, le danger de mélanges volontaires ou involontaires augmente, et les dernières portions extraites sont toujours plus ou moins souillées.

Nous avons extrait nous-mêmes des fragments de cette argile qui enveloppe les poches de bauxite. Un échantillon, prélevé dans la couche directement en contact avec la bauxite pure, contenait 41,80 % d'alumine se décomposant ainsi :

Alumine libre	2,08 %
» combinée	37,75 »
» insoluble dans l'acide fumant	1,97 »
	41,80 %

En faisant le calcul sur l'alumine totale, on avait donc :

Alumine libre	4,97 %
» combinée	90,31 »
» insoluble dans l'acide fumant	4,72 »
	100,00 %

Un autre échantillon nous a donné 43,00 % d'alumine totale se décomposant ainsi :

Alumine libre	3,00 %
» combinée	37,40 »
» insoluble dans l'acide fumant	2,60 »
	43,00 %

En faisant le calcul sur l'alumine totale, on a :

Alumine libre	6,97 %
» combinée	86,98 »
» insoluble dans l'acide fumant	6,05 »
	100,00 »

Comparons maintenant ces résultats avec ceux fournis par l'échantillon E, en rappelant que ces deux échantillons, que nous désignerons par F et G, étaient extraits spécialement de la mine, tandis qne l'échantillou E était extrait d'un produit commercial vendu comme bauxite.

TABLEAU I

ARGILES

Echantillons	Alumine libre	Alumine combinée	Alumine utilisable	Alumine insoluble	Alumine totale	Alumine totale = 100 libre	combinée	utilisable	insoluble
E	3,11	35,45	38,56	2,25	40,81	7,63	36,36	94,48	5,52
F	2,08	37,75	39,83	1,97	41,80	4,97	90,31	95,28	4,72
G	3,00	37,40	40,40	2,60	43,00	6,97	86,98	93,95	6,05

TABLEAU II

BAUXITES

Echantillons	Alumine libre	Alumine combinée	Alumine utilisable	Alumine insoluble	Alumine totale	libre	combinée	utilisable	insoluble
A	53,21	3,55	56,76	0,60	57,36	92,76	6,19	98,95	1,05
B	58,03	2,29	60,32	0,40	60,72	95,57	3,77	99,34	0,66
C	58,94	2,04	60,98	0,35	61,33	96,10	3,32	99,42	0,58

Ces résultats montrent très nettement que l'attaque par l'acide sulfurique jusqu'à dégagement de fumées blanches a pour résultat de dissoudre l'alumine des argiles que contient la bauxite, alors que cette alumine n'est pas dissoute à 100°C. par l'acide sulfurique à 50°B. Ce dernier traitement peut donc servir à différencier et à séparer l'alumine de trihydrate de l'alumine d'argile.

On calcine souvent la bauxite avant de l'embarquer, ce traitement ayant pour but de lui enlever son eau d'hydratation ; mais nous ne saurions recommander cette pratique. Dans les fabriques d'alun, on dessèche la bauxite dans des cylindres rotatifs, uniquement dans le but de lui enlever son humidité ; la température n'est jamais suffisante pour chasser l'eau de combinaison.

Nous avons étudié les effets de la calcination sur la solubilité de l'alumine à 100°C. Dans ce but, nous avons choisi une variété très pure de bauxite que nous avons soumise à des températures variables, de manière à lui faire perdre des quantités d'eau également variables ; puis nous avons traité les échantillons par l'acide sulfurique à 50°B., à la température de 100°C. L'échantillon contenait 60 % d'alumine.

Les résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

EFFET DE LA CALCINATION SUR LA SOLUBILITÉ

	Alumine soluble °/₀
Séchée à 100° C.	59,00
Perte au feu = 12,65 °/₀	57,60
» 18,55 »	57,10
» 28,60 »	53,10
» 32,15 »	20,40

Il est certain que la calcination tend à diminuer la solubilité de l'alumine ; mais elle ne présente pas d'inconvénient sérieux tant que la perte n'atteint pas environ 80 °/₀ de l'eau combinée totale. Avec une perte d'environ 38 °/₀ d'eau, il y a une perte de 1,40 d'alumine soluble : avec une perte en eau de 58 °/₀ la perte en alumine soluble n'est encore que de 1,9 °/₀ ; avec une perte d'eau d'environ 82 °/₀, la perte en alumine soluble devient beaucoup plus considérable (5,9 °/₀) ; enfin, lorsque la bauxite est calcinée à mort, la perte en alumine soluble atteint 38,60 °/₀.

Ces résultats semblent indiquer que l'on pourrait calciner la bauxite jusqu'à ce qu'elle perde environ la moitié de son eau combinée, sans pour cela altérer d'une façon notable la solubilité de l'alumine ; mais ce genre de calcination, pour être effectué d'une façon rigoureuse, présenterait des difficultés pratiques assez sérieuses. A moins que le bénéfice de fret ne contrebalance la perte en alumine soluble, il serait donc préférable de ne pas calciner la bauxite.

La proportion d'alumine *utilisable* — c'est-à-dire soluble lorsqu'on pousse l'attaque jusqu'à l'apparition des fumées blanches — diminue lorsque la bauxite a été calcinée à mort ; mais la perte n'est pas très notable. Ainsi, dans un échantillon, l'alumine utilisable de la substance séchée à 100°C. était de 57,20 °/₀ ; dans la substance calcinée à mort elle était encore de 56,40 °/₀. Pour un autre échantillon, les résultats ont été respectivement de 55,30 et 54,54 °/₀. Une seule fois nous avons observé un écart tel que 54,87 — 49,50 °/₀.

Quoi qu'il en soit nous ne saurions recommander la calcination de la bauxite avant de l'analyser.

Nouvelle méthode d'analyse

L'échantillon est passé au tamis de 100 mailles au pouce linéaire.

Humidité. — On sèche 2 grammes de substance à 100 C. jusqu'à poids constant.

Alumine utilisable. — On traite 2 grammes de bauxite par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 50°B., dans une capsule de porcelaine. On chauffe graduellement jusqu'à ce que les fumées blanches d'anhydride sulfurique apparaissent, tout en agitant constamment de manière à détruire la cohésion des parties qui tendraient à s'agglomérer ; on couvre avec un verre de montre et l'on chauffe encore pendant dix minutes. On laisse refroidir, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau chaude et l'on fait bouillir pendant cinq minutes. On filtre et on lave le résidu à l'eau bouillante. Après refroidissement on complète le volume de la solution filtrée à 200 centimètres cubes. On en prélève 50 centimètres cubes (soit 0,5 gr. de bauxite) pour le dosage de l'alumine, de l'oxyde de fer et de l'acide titanique, et 50 centimètres cubes pour le dosage séparé de l'oxyde de fer et de l'acide titanique.

Dosage de l'alumine utilisable. — Les 50 centimètres cubes de solution sont étendus à 300 centimètres cubes ; on ajoute 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition et l'on ajoute de l'ammoniaque en léger excès. On maintient l'ébullition pendant cinq minutes, on filtre à chaud et on lave à fond le précipité à l'eau bouillante Le précipité est séché, calciné et pesé. Il contient l'alumine, l'oxyde de fer et l'acide titanique. On obtiendra l'alumine en retranchant du résultat l'oxyde de fer et l'acide titanique dosés dans une autre opération.

Dosage de l'acide titanique. — On neutralise très exactement 50 centimètres cubes de la solution par l'ammoniaque, jusqu'à formation d'un léger précipité permanent. Ce précipité est redissous dans l'acide sulfurique que l'on ajoute avec précaution, de manière que la liqueur n'en renferme qu'un très léger excès. On étend à 300 ou 400 centimètres cubes, et l'on fait bouillir pendant une heure. Dans le cas où la substance contiendrait beaucoup de fer, ce qu'il est facile de reconnaître à la couleur de la solution, il est préférable de réduire ce fer par un courant d'acide sulfureux que l'on dirige dans la solution bouillante ; mais si la proportion de fer est faible, il suffit d'employer une solution d'acide sulfureux. Dans un cas comme dans l'autre, il faut avoir soin de maintenir le volume primitif de la liqueur en lui ajoutant de l'eau de temps en temps et en s'assurant qu'elle dégage toujours l'odeur d'acide sulfureux. En observant ces précautions, l'acide titanique est totalement précipité au bout d'une heure, et il est rigoureusement exempt de fer. On jette le précipité sur un double filtre, on le lave à fond à l'eau bouillante et on le pèse après séchage et calcination.

Dosage de l'oxyde de fer. — La solution débarrassée de l'acide titanique comme nous venons de le voir est réduite par le zinc et titrée au permanganate.

Le poids $TiO^2 + Fe^2O^3$ retranché du poids $Fe^2O^3 + Al^2O^3 + TiO^2$ donne le poids de Al^2O^3, c'est-à-dire de l'alumine utilisable.

Dosage de l'alumine libre. — On traite 2 grammes de bauxite par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 50°B. On chauffe au bain-marie (95°-100°C.), pendant une heure en agitant fréquemment. On ajoute 100 centimètres cubes d'eau et l'on chauffe encore au bain-marie pendant dix minutes. Au bout de ce temps, le résidu est filtré et lavé ; on dose l'alumine dans la solution claire, comme nous l'avons indiqué plus haut. Il faut cependant noter que, dans ce cas, il n'y a pas lieu de doser l'acide titanique, puisqu'il n'en passe pas trace dans la solution. Le précipité fourni par l'ammoniaque ne contiendra donc que de l'alumine et une petite quantité d'oxyde de fer qu'on déterminera comme précédemment.

Alumine combinée. — La différence entre l'alumine utilisable et l'alumine libre représente l'alumine combinée.

Jusqu'ici nous ne nous sommes pas occupés du résidu. S'il fallait déterminer l'alumine totale, l'oxyde de fer total et l'acide titanique total, on opérerait de la façon suivante :

Le résidu est calciné avec le filtre, puis fondu avec du bisulfate de potasse. La masse fondue est reprise par l'eau additionnée de 5 % au moins d'acide sulfurique, et l'on prolonge le contact pendant plusieurs heures. La silice est séparée par filtration ; elle doit être parfaitement blanche. On la sèche et on la calcine pour en déterminer le poids.

Dans la solution filtrée on dose l'oxyde de fer, l'alumine et l'acide titanique comme nous l'avons indiqué pour la solution contenant l'alumine utilisable. Il suffit alors d'ajouter les résultats trouvés aux précédents.

Nous ne recommandons pas de déterminer la silice en traitant le résidu par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique, car, dans ces conditions, nous avons pu observer qu'on volatilise un peu d'acide titanique. Riley et Crookes avaient déjà fait cette remarque. En traitant 0,0700 gr. d'acide titanique par l'acide fluorhydrique à sept reprises différentes, nous avons observé les pertes suivantes :

	Perte	Perte %
1er traitement	0,0025	8,57
2e »	0,0240	34,28
3e »	0,0135	19,29
4e »	0,0058	8,29
5e »	0,0032	4,57
6e »	0,0015	2,14
7e »	0,0001	0,14
	0,0506	77,28

Les nombreuses analyses de bauxite que nous avons faites nous permettent de conclure que ce minéral renferme toujours de l'acide titanique en proportion pouvant atteindre 4 %. Les couches d'argile adjacentes aux poches de bauxite peuvent également contenir jusqu'à 1 % d'acide titanique. Enfin, à mesure qu'on s'éloigne de la poche de minerai, la teneur en titane diminue. Cette concentration de l'acide titanique dans la bauxite nous semble particulièrement intéressante et digne de recherches spéciales que nous nous proposons d'entreprendre.

Conclusions

En terminant cet exposé, nous signalerons aux intéressés les quatre considérations suivantes, dont l'examen sérieux serait profitable à l'exploitation de la bauxite autant qu'à l'industrie de l'alun.

1. — Dans l'analyse des bauxites, distinction entre le trihydrate d'alumine, facilement soluble dans l'acide sulfurique, et les autres composés d'alumine difficilement solubles.

2. — Modification de la base d'évaluation, en ce sens que le trihydrate d'alumine doit être coté à un prix plus élevé que l'alumine sous toute autre forme.

3. — Adoption d'une nouvelle nomenclature ; distinction entre l'alumine *totale*, l'alumine *utilisable*, et l'alumine *libre*, dans le sens que nous avons précédemment défini.

4. — Adoption d'une méthode unique d'analyse des bauxites, acceptée à la fois par les exploitants et les consommateurs.

Action de l'acide azotique sur l'étain en présence des métaux du groupe du fer.

Par M. F. H. Van Leent.

En recherchant du plomb dans l'étamure du fer blanc, j'ai eu l'occasion d'observer la réaction dont Rose fait mention au sujet de la séparation de l'étain des autres métaux au moyen de l'acide azotique. L'étain recouvrant la feuille de fer fut gratté avec un couteau en acier dur, de sorte qu'il se détachait, en outre du métal destiné à l'analyse, une portion relativement notable de fer. Ce mélange fut traité avec de l'acide azotique d'un poids spécifique 1,2 et après la fin de la réaction le liquide fut évaporé à sec sur le bain-marie. Le produit délayé avec de l'eau se dissout complètement. Rose indique ce fait comme très curieux (1) ; c'est en effet une exception à la règle, d'après laquelle on devrait s'attendre à retenir l'étain à l'état d'oxyde et obtenir le fer en solution. Pour éviter cet inconvénient pendant l'analyse de bronzes contenant du fer et de l'étain, Fresenius conseille de précipiter l'étain avec de l'acide sulfurique ou de l'azotate d'ammonium dans la solution des chlorures métalliques obtenus par des traitements successifs avec de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique (2). Afin d'étudier quelle combinaison de l'étain aurait pu s'être formée, j'ai traité des mélanges de fer pulvérisé et d'étain en fins granules ou en minces copeaux avec de l'acide azotique, puis j'ai évaporé jusqu'à siccité et j'ai dissous dans de l'eau. La formation d'un azotate d'étain était bien peu probable, vu la grande instabilité de cette combinaison qui se décompose facilement par l'échauffement. Pour obtenir une grande solubilité, il faut avoir soin, pendant l'évaporation, de mélanger l'azotate ferrique qui adhère aux parois de la capsule en porcelaine à l'oxyde stannique se trouvant au fond.

Dans ces expériences, j'ai trouvé que la quantité minimum de fer qui tient en solution une quantité convenable d'étain est environ d'un cinquième à un sixième de ce dernier. De petites quantités de fer, par exemple 0.03 gr. sur 1 gramme d'étain, ne dissolvent que peu de l'autre métal. Avec 0,05 gr. de

(1) Rose. — *Analytische Chemie* II, p. 284. — (2) Fresenius. — *Analyse quantitative*, I, p. 624 et 625.

fer, une partie de l'oxyde stannique est rendue soluble, et le résidu visqueux est très difficile à recueillir sur un filtre. Le produit sec attire de l'eau au contact de l'air, et devient mou et gluant. Délayé avec de l'eau, il s'amollit d'abord, puis il se dissout assez rapidement. On peut aussi traiter séparément l'étain et le fer, avec de l'acide azotique, puis réunir les produits de la réaction. Après l'évaporation jusqu'à siccité, on trouvera que l'oxyde stannique, d'abord insoluble, est passé à l'état soluble.

La solution est additionnée de deux fois son volume d'acide azotique concentré. Il se sépare alors un précipité légèrement jaunâtre, qu'on laisse se déposer et qu'on lave une ou deux fois par décantation avec de l'acide azotique de densité 1,2. Puis on le recueille sur un filtre en papier durci. La liqueur-mère ne contient pas d'étain, la combinaison étant complètement insoluble dans l'acide azotique passablement concentré. Il est inutile d'essayer d'éliminer tout le fer par plusieurs lavages ou par précipitation réitérée du produit redissous, puisqu'il retient obstinément une quantité de fer qu'il est difficile d'amoindrir, même avec de grandes quantités de dissolvant. Le précipité est séché dans un exsiccateur à vide sur de la potasse caustique ou de la chaux vive.

Après la dessication, il se présente sous forme de grumeaux résineux et durs. Arrosés avec de l'eau, ils se réduisent en poudre en crépitant tant soit peu, puis la masse s'amollit et finit par se dissoudre lentement en donnant une solution visqueuse. Avec peu d'eau, on peut obtenir un produit gélatineux ressemblant à l'acide silicique. Pendant la conservation dans l'exsiccateur, la solubilité s'amoindrit graduellement, de sorte que de vieilles préparations ne cèdent que peu d'étain à l'eau. La solution contient l'étain à l'état d'acide métastannique, comme il sera démontré par les expériences suivantes : Pour observer l'action des différents réactifs, on fait bien de dissoudre une partie du précipité non séché.

L'acide azotique en excès, l'acide sulfurique dilué et l'acide oxalique, ces derniers même en petite quantité, donnent un précipité dans la solution. On obtient le même résultat en faisant bouillir le liquide. Il est remarquable que la solution primitive, qui contient donc relativement beaucoup de fer, ne soit pas précipitée par l'ébullition. Aussi l'on peut évaporer jusqu'à siccité cette solution sans que le composé stannique devienne insoluble, tandis que la solution du produit purifié abandonne un résidu soluble par dessication au bain-marie.

L'hydrogène sulfuré précipite un sulfure vert-brun foncé dans le liquide acidulé d'un peu d'acide chlorhydrique. Le sulfure ne se dépose que lentement. Bichromate de potasse : Précipité jaune offrant quelque ressemblance avec le chromate de plomb.

Soude caustique : Précipité blanc, très incomplètement soluble dans un excès de réactif.

Chlorure stanneux : Dans la solution faiblement acide un précipité jaune.

L'acide chlorhydrique ajouté en excès sépare l'acide métastannique qui est redissous par l'ébullition. Dans cette solution bouillie, l'hydrogène sulfuré précipite le sulfure stannique jaune ordinaire. Le chlorure dit métastannique était donc passé à la modification ordinaire.

En évitant un excès d'acide chlorhydrique, on prévient la séparation de l'acide métastannique. Cette solution conservée à froid donne avec le chlorure de césium ou de rubidium un précipité blanc et amorphe, qui ne se dépose que lentement. La solution bouillie donne au contraire bientôt les cristaux caractéristiques du chlorostannate de césium ou de rubidium. D'après M. Behrens, on distingue de cette manière les deux modifications de l'acide stannique (1).

Comme je n'ai pu obtenir l'acide métastannique soluble à l'état de pureté, je l'ai analysé tel qu'il se présentait après la précipitation avec l'acide azotique. Comme il retient énergiquement du fer et de l'acide azotique, j'ai fait ces expériences en me plaçant au point de vue indiqué par M. van Bemmelen dans ses recherches sur les corps dits « hydrogels » (2). L'acide métastannique a été séché dans un exsiccateur à vide sur de la potasse caustique ou de la chaux vive, et analysé après des séjours de différente durée dans ce milieu. J'ai dosé la perte de poids par calcination, la quantité des oxydes ferrique et stannique et l'acide azotique. La séparation du fer et de l'étain dans le résidu calciné fut effectuée en le chauffant avec un mélange de soude et de soufre.

En dissolvant la masse fondue dans de l'eau, on obtient un liquide coloré en vert, à cause de la solubilité du sulfure de fer, comme l'a remarqué Rose (3). En faisant digérer, après avoir ajouté du chlorure d'ammonium, tout le fer se dépose. Le sulfure n'est cependant pas tout-à-fait pur, il contient encore un peu de sulfure d'étain ; il est donc nécessaire de le dissoudre dans de l'acide chlorhydrique dilué, après l'avoir recueilli sur un filtre. Puis on passe un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide, on sépare le sulfure d'étain déposé, et on chasse par l'ébullition l'hydrogène sulfuré de la liqueur filtrée. Ensuite, le fer est transformé en sel ferrique par l'eau oxygénée, et précipité avec de l'ammoniaque. Le résidu calciné représente l'oxyde ferrique. Pour le dosage de l'étain dans quelques échantillons, j'ai préféré traiter le liquide vert avec de l'acide chlorhydrique, de le saturer avec de l'hydrogène sulfuré et de calciner le sulfure d'étain avec précaution, en ajoutant un peu de carbonate d'ammonium, pour obtenir l'oxyde stannique. La liqueur filtrée servait au dosage du fer. L'acide azotique fut dosé d'après la méthode de M. Schloesing.

Analyses

A. L'acide métastannique, précipité avec de l'acide azotique et lavé une fois par décantation avec de l'acide azotique dilué, fut séché dans le vide sur de la chaux vive pendant cinq jours (*a*), et pendant quinze jours (*b*).

Substance	Perte en poids par calcination
a. 0,6562 gr.	0,1448 gr. = 22,1 p. 100
b. 0,5620 »	0,0938 » = 16,7 p. 100

(1) Behrens. — *Analyse qualitative microchimique*. p. 63.
(2) Van Bemmelen. — *Rev. d. trav. chim. des Pays-Bas*, tome VII (1888) pages 91 et 101, 102, 103, etc. *Landwirtschaftliche Versuchsstationen*, 1888, p. 90, etc. — (3) *L. c.* p. 284.

		Oxyde d'azote	Acide azotique (Az^2O^5)
a.	1,2528 gr.	57,4 cc. d'AzO à 18,5° et 760 mm.	10,2 p. 100
b.	1,4776 gr.	60,6 cc. d'AzO à 18,5° et 760 mm.	9,1 p. 100.

B. L'acide métastannique fut divisé en deux parties qui furent séchées sur de la potasse caustique dans un vide aussi complet que possible. La matière formait une couche mince.

a. Analysé après cinq jours :

Substance	Perte en poids par calcination	Oxyde ferrique
0,6576 gr.	0,1414 gr. = 21,5 p. 100	0,0474 gr. = 7,2 p. 100

Calculé pour la matière calcidée 9,2 p. 100

	Oxyde d'azote	Acide azotique (Az^2O^5)
1,8730 gr.	70,7 cc. d'AzO à 16° et 767 mm.	8,5 p. 100

Après vingt-deux jours :

Substance	Oxyde d'azote	Acide azotique (Az^2O^5)
0,8684 gr.	29,8 cc. d'AzO à 15° et 769 mm.	7,8 p. 100.

b. Seconde partie analysée après dix-neuf jours :

1,8184 gr.	64,2 cc. d'AzO à 14° et 760 mm.	8 p. 100.

C. Préparé eomme A. Analysé après dix, et vingt-cinq jours dans le vide :

Substance	Perte en poids par calcination	Oxyde ferrique
a. 0,5456 gr.	0,1094 gr. = 20,1 p. 100	0,0396 gr. = 7,3 p. 100
b. 0.7742 gr.	0,1342 gr. = 17,3 p. 100	0,0574 gr. = 7,4 p. 100

Calculé pour la matière calcinée 9,1 et 9 p. 100

Afin d'observer l'influence de la chaleur sur la perte en acide azotique, une préparation fut conservée dans un lieu où la température s'élevait souvent à 35°, à cause de la présence d'un bain-marie chaud. La dessication s'opérait alors très rapidement.

a. Analysé après neuf jours :

Substance	Oxyde d'azote	Acide azotique (Az^2O^5)
0,8598 gr.	28,4 cc. d'AzO à 13° et 770 mm.	7,6 p. 100.

b. Après vingt-deux jours :

0.7626 gr.	24 cc. d'AzO à 11,5° et 759 mm.	7,2 p. 100.

Dans une portion préparée cet été, et conservée pendant plusieurs semaines dans le vide, la teneur en acide azotique s'était même abaissée jusqu'à 4,6 °/₀ Az^2O^5. La perte en poids par calcination fut trouvée alors égale à 20,3 °/₀. Les grumeaux avaient un aspect opaque et étaient très peu solubles.

Les analyses démontrent que dans l'exsiccateur la substance perd constamment de l'eau et de l'acide azotique, puis, qu'il n'y a aucune relation constante entre l'oxyde ferrique et l'acide azotique. On peut donc dire que l'azotate ferrique, s'il existe dans le précipité, est une combinaison peu stable qui se décompose aussi dans ces circonstances ; ensuite, que la teneur en fer est presque constante après un lavage avec de l'acide azotique, et qu'il est difficile de la diminuer encore. Ces résultats sont en concordance avec les observations, faites par M. van Bemmelen sur les hydrogels de l'oxyde stannique, qui ont une composition variable suivant la tension de la vapeur d'eau et retiennent obstinément d'autres substances. Pour dissoudre ces substances en partie, on a besoin de grandes quantités de dissolvant.

Les échantillons qui ont été conservés longtemps dans l'exsiccateur, et qui, par suite, ont perdu de leur eau et de leur acide azotique, sont devenus peu solubles. La solution d'un acide métastannique apparemment sec possède une réaction fortement acide. En neutralisant le liquide aussi exactement que possible avec de la soude décinormale et de la phénolphtaléine comme indicateur, tout l'acide métastannique est précipité. Le résultat de l'analyse volumétrique est assez bien d'accord avec le dosage de l'acide azotique. 1,7760 gr. du précipité sec = 37,3 cc. de soude 1/10 N = 11,3 °/₀ Az^2O^5. Trouvé d'après la méthode Schloesing 9,7 °/₀.

Le point où la liqueur est neutre ne peut être déterminé exactement, la coloration de la phénolphtaléine disparaissant lentement, à cause de la présence de l'acide métastannique qui possède déjà une réaction acide. L'acide métastannique est redissous en ajoutant un faible excès d'acide azotique. Il semble donc que cette modification de l'acide stannique ait besoin d'une certaine quantité d'acide azotique ou d'azotate ferrique pour conserver sa solubilité.

J'ai examiné encore comment se comportent vis-à-vis de l'oxyde stannique quelques azotates de métaux, appartenant au groupe du fer, à savoir les azotates de chrome, d'aluminium, de nickel, de cobalt et de manganèse. Pour 1 gramme d'étain, j'employais 3 grammes d'azotate de chrome ou d'aluminium cristallisé et 1 gramme des azotates des autres métaux. Les sels ayant été ajoutés à l'étain, le tout fut traité avec de l'acide azotique et évaporé soigneusement jusqu'à siccité. Il en résulte alors que les azotates de chrome et d'aluminium exercent la même action que l'azotate ferrique, et que l'oxyde stannique devient soluble. Les azotates des autres métaux le laissent intact. En résumé, je crois pouvoir conclure que l'oxyde stannique est rendu soluble seulement par les azotates dérivés des oxydes M^2O^3, tandis que cette propriété n'appartient pas à ceux des oxydes MO ; puis, que l'oxyde stannique se présente alors sous une modification soluble de l'acide métastannique appartenant à la classe des corps dits hydrogels.

Analyse des manchons à incandescence

Par **M. E. Hintz.**

(*Zeits. Anal. Chem*, XXXVII [2], p. 94.)

Les manchons à incandescence que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce sont composés presque tous d'oxyde de thorium ThO^2 additionné d'une proportion d'oxyde de cérium CeO^2 variant de 0,5 à 2,0 %. A part une petite quantité de chaux, ils ne renferment que des traces d'impuretés provenant du nitrate de thorium (oxydes de zirconium, néodyme, lanthane et yttrium). Le dosage de tous ces corps est une opération extrêmement délicate. Pour s'assurer que ces impuretés n'ont aucune influence appréciable sur le pouvoir lumineux du manchon, et que, par suite, on peut se dispenser d'en tenir compte dans l'analyse des corps incandescents, l'auteur a entrepris une série de mesures photométriques dont les résultats lui ont permis d'établir les conclusions suivantes :

1° Les oxydes de zirconium, lanthane et yttrium, jusqu'à concurrence de 1 %, n'augmentent pas le pouvoir éclairant des manchons composés d'oxyde de thorium pur. L'oxyde de néodyme l'augmente un peu. Pour une consommation de 111 litres de gaz à l'heure, l'adjonction de 1 % de cet oxyde augmente le pouvoir éclairant de 13 bougies Hefner.

2° L'adjonction de 1 % d'oxyde de néodyme, lanthane ou yttrium et l'adjonction de 0,2 à 1,0 % d'oxyde de zirconium n'ont aucune influence sur le pouvoir émissif des manchons de thorium. L'influence de 2,0 % d'oxyde de zirconium est douteuse.

3° L'adjonction de 1 % d'oxydes de zirconium, néodyme, lanthane ou yttrium n'a aucune influence sur le pouvoir émissif des manchons thorium-cérium contenant 0,5 % de chaux. La chaux que renferment les manchons provient sans doute des cendres du tissu qui a servi à leur fabrication. C'est elle qui en augmente la fragilité, et sa présence doit être évitée autant que possible.

En collaboration avec H. Weber, l'auteur a étudié la méthode de Knorre pour le dosage du cérium. On sait que cette méthode consiste à acidifier par l'acide sulfurique la solution du sel céreux et à le transformer en sel cérique par ébullition en présence de persulfate d'ammoniaque. Le composé cérique jaune est réduit par l'eau oxygénée diluée à l'état de sel céreux incolore, et l'excès d'eau oxygénée est titré au moyen de permanganate. 10 atomes Fe = 2 molécules $KMnO^4$ = 5 molécules H^2O^2 = 10 molécules CeO^2. Par conséquent 56 parties Fe = 140 parties Ce = 172 parties CeO^2. Pour oxyder 0,2 à 0,3 gr. de cérium, il suffit d'employer 3 grammes de persulfate d'ammoniaque. La méthode, appliquée à l'analyse des manchons thorium-cérium, donne de bons résultats lorsqu'on la conduit exactement de la façon suivante :

On acidifie la solution (voir plus bas) contenant environ 1 gramme ThO^2 et 0,01 gr. CeO^2 avec 5 à 7,5 cc. d'acide sulfurique dilué (1 vol. H^2SO^4 + 6 vol. H^2O) ; on dilue à 200 centimètres cubes et on ajoute une partie seulement de persulfate d'ammoniaque. On chauffe à l'ébullition pendant une à deux minutes, on refroidit à 40°-60°C., et l'on ajoute une seconde portion de persulfate d'ammoniaque. Après une seconde ébullition, suivie d'un second refroidissement, on ajoute enfin le reste du persulfate et l'on fait bouillir pendant 10 à 15 minutes. Vers la fin de l'ébullition on ajoute encore 2 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué. On refroidit complètement, on ajoute, au moyen d'une burette, de l'eau oxygénée diluée, goutte à goutte, jusqu'à ce que la coloration jaune ait disparu, et l'on titre immédiatement après l'excès d'eau oxygénée au moyen d'une solution de permanganate.

La présence de nitrates en petites quantité ne gêne pas le résultat ; mais l'acidification par l'acide nitrique au lieu d'acide sulfurique conduit à des résultats trop faibles.

La méthode simplifiée, proposée par l'auteur pour l'analyse des manchons à incandescence, est la suivante :

Prendre au moins 12 manchons, *avant leur incinération*, couper les extrémités supérieures et inférieures en ne conservant que les portions moyennes, car les extrémités supérieures sont fréquemment imprégnées d'une subatance durcissante et les extrémités inférieures peuvent contenir parfois une proportion excessive de nitrate de cérium. Peser les portions moyennes et les épuiser à fond au moyen d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique. Brûler le tissu, fondre le résidu avec du bisulfate de potasse, reprendre par l'eau et l'acide chlorhydrique, précipiter par l'ammoniaque, dissoudre le précipité dans l'acide nitrique, ajouter la liqueur ainsi obtenue à la solution principale et étendre à un volume convenable.

1°) On peut déceler la présence de 1 partie d'oxyde de néodyme Nd^2O^3 pour 100 parties d'oxyde de thorium dans une portion de la liqueur par sa coloration caractéristique et par les bandes d'absorption que l'on observe au spectroscope.

2°) Précipiter une partie de la solution par l'acide oxalique après avoir éliminé l'excès d'acide minéral par évaporation. Recueillir le précipité (*a*) sur un filtre en papier durci, chasser ce précipité dans un verre, chauffer avec une solution concentrée d'oxalate d'ammoniaque, étendre d'eau, refroidir, filtrer après un repos prolongé, calciner et peser.

Le précipité peut retenir un peu de thorium, de sorte que, même en l'absence de néodyne, de lanthane et d'yttrium, le résultat en oxyde de cérium sera un peu trop fort. En même temps, la présence de chaux affecte l'exactitude du dosage dans le même sens. Toutefois, si le 'poids du précipité n'excède pas de plus de 1 % le poids réel de l'oxyde de cérium, on peut admettre que le manchon ne contient ni lanthane, ni néodyme, ni yttrium en quantité appréciable. Si l'écart est supérieur à 1 %, le précipité doit être redissous dans l'acide sulfurique et soumis à une analyse complète pour la recherche et le dosage de ces terres.

Pour rechercher dans le liquide filtré de (*a*) l'oxyde de zirconium, on l'évapore à sec, on calcine

doucement, on redissout dans l'acide chlorhydrique, évapore l'excès d'acide et chasse le résidu sur une lame de verre au moyen de quelques gouttes d'eau. On chasse cette eau par évaporation, puis on rajoute une goutte d'eau et une goutte de bioxalate de potasse. On évapore de nouveau et l'on recherche au microscope les cristaux caractéristiques d'oxalate double de potasse et de zirconium. La présence de 0,1 $^{0}/_{0}$ d'oxyde de zirconium peut être reconnue par le procédé que noue venons de décrire en opérant sur la dissolution d'un seul manchon.

3°) Évaporer l'excès d'acide dans une partie de la solution et précipiter par l'acide oxalique. Calciner et peser le précipité qui contient toutes les terres rares autres que l'oxyde de zirconium. Le résultat est influencé par la chaux. Mais, pour les manchons formés de 1,2 $^{0}/_{0}$ CeO^2, 98,4 $^{0}/_{0}$ ThO^2 et 0,4 $^{0}/_{0}$ CaO, il n'y a aucun inconvénient à compter la chaux comme oxyde de thorium.

4°) Titrer le cérium dans un volume connu de la liqueur par la méthode de Knorre, en ayant soin de remarquer que la présence de matières organiques provenant de l'épuisement à l'acide nitrique nécessite l'emploi d'une quantité de persulfate d'ammoniaque supérieure à celle indiquée plus haut. En l'absence de néodyme, lanthane et yttrium, ou en présence de très faibles quantités de ces substances, la différence des résultats (4) et (3) donnera l'oxyde de thorium.

Sur un procédé pour le titrage de l'acide sulfurique combiné.

Par **M. Max Reuter.**

(*Chemiker Zeitung*, 1898, p. 357).

Le travail récemment publié par F. Marboutin [1] sur le dosage de l'acide sulfurique combiné m'a amené à passer en revue la littérature de cette question. Parmi les méthodes proposées à différentes époques, celle d'Andrews m'a paru la plus avantageuse et, pour cette raison, je me suis attaché à l'essayer.

Le principe sur lequel est basée cette méthode est le suivant :

Dans la solution bouillante des sulfates (alcalins), on précipite l'acide sulfurique combiné par un excès de chromate de baryte en solution chlorhydrique. On élimine l'excès de chromate en faisant bouillir le produit de la réaction avec de l'ammoniaque ou avec de la craie pulvérisée jusqu'à réaction neutre. On filtre à chaud et on lave à l'eau chaude. On laisse ensuite refroidir la portion filtrée, qui renferme le chromate alcalin correspondant au sulfate employé, on acidule par l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'iodure de potassium, et l'on titre par l'hyposulfite, après dilution convenable, l'iode mis en liberté par l'acide chromique libre. L'ensemble de ces réactions peut être représenté par les équations suivantes :

$$2Na^2SO^4 + BaCrO^4 = Na^2CrO^4 + BaSO^4$$
$$2Na^2CrO^4 + 2HCl = 2NaCl + H^2O + Na^2Cr^2O^7$$
$$Na^2Cr^2O^7 + 14HCl + 6KI = 2NaCl + 2CrCl^3 + 6KCl + 3I^2 + 7H^2O$$

Il en résulte que $2SO^3$ correspondent à I^6 ou $I = 1/3\ SO^3$.

Les solutions suivantes sont nécessaires pour le titrage :

1° Solution chlorhydrique de chromate de baryte. — 3 à 4 grammes de chromate de baryte pur, préparé en précipitant le chromate de potasse par le chlorure de baryum, sont traités par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, et la solution est additionnée d'eau de manière à former 1 litre. Tout changement de concentration doit être évité.

2° Solution décinormale d'hyposulfite de soude.

Quelque simple que puisse paraître à première vue cette méthode, elle ne fournit des résultats concordants que dans des conditions bien déterminées. C'est pourquoi je crois nécessaire de donner des indications précises sur le mode opératoire. Au début, je procédais comme il suit :

10 centimètres cubes d'une solution décinormale au cinquième du sulfate de soude ont été précipités par 10 centimètres cubes de la solution chlorhydrique de chromate de baryte. L'acide chlorhydrique a été neutralisé par du carbonate de chaux pur et pulvérisé. La présence du carbonate de chaux rend le précipité plus volumineux et facilite la filtration. Après avoir séparé le précipité par le filtre et lavé, on a laissé refroidir complètement la portion filtrée, acidulé par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, ajouté 20 centimètres cubes d'une solution à 10 $^{0}/_{0}$ d'iodure de potassium, étendu d'eau de manière à avoir 1 litre à 1 litre et demi, et titré rapidement par la solution d'hyposulfite de soude. Les résultats ainsi obtenus étaient les suivants :

Na^2SO^3 décinormal centimètres cubes	SO^3 grammes	SO^3 dosé gravimétriquement grammes	Erreur
27,98	0,07464	0,0741	+ 0,0005
27,59	0,07362	»	— 0,0005
27,87	0,07441	»	+ 0,0003
27,76	0,07410	»	± 0,0000
27,85	0,07433	»	+ 0,0002
27,87	0,07440	»	+ 0,0003
27,79	0,07425	»	+ 0,00015
27,95	0,07457	»	+ 0,00047
27,63	0,07371	»	0,00039
27,85	0,07433	»	0,00023

(1) *Moniteur scientifique*, 1897, p. 644.

On voit par ce tableau que les variations étaient assez considérables. De plus, le titrage fini, la coloration bleue du liquide réapparaissait au bout d'un espace de temps très court. Il est facile de parer à cet inconvénient en traitant la portion filtrée par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré au lieu de 20 centimètres cubes. Toutefois, après avoir ajouté l'iodure de potassium, il faut attendre 5 minutes pour que la réduction de l'acide chromique soit complète. Pour éviter toute oxydation (par l'oxygène atmosphérique) de l'acide iodhydrique mis en liberté, il faut couvrir le verre contenant la solution et faire passer un courant d'anhydride carbonique au-dessus du liquide. En opérant de cette manière, on obtient des résultats tout à fait sûrs, ainsi que le montre le tableau suivant :

$Na^2S^2O^3$ décinormal centimètres cubes	SO^3 grammes	SO^3 dosé gravimétriquement grammes	Erreur
27,68	0,0739	0,0741	— 0,0002
27,88	0,0743	»	+ 0,0002
27,85	0,0743	»	+ 0,0002
27,68	0,0739	»	— 0,0002
27,68	0,0743	»	— 0,0002
27,85	0,0743	»	+ 0,0002
27,83	0,0743	»	+ 0,0002
27,85	0,0743	»	+ 0,0002
27,99	0,0747	»	+ 0,0006
27,85	0,0743	»	+ 0,0002

La précision de la méthode ne laisse plus rien à désirer. Etant donné que cette méthode permet d'opérer facilement une dizaine de dosages dans une après-midi, elle présente sur la méthode gravimétrique l'avantage de donner beaucoup plus de résultats à temps égal. Elle est aussi préférable à toute autre méthode volumétrique, car elle ne demande qu'une seule solution titrée, celle d'hyposulfite de soude. Le titre *exact* de la solution de chromate de baryte n'exerce aucune influence sur la marche de l'analyse.

Méthode colorimétrique pour doser la silice dans l'eau.

Par **MM. A. Jolles** et **F. Neurath.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 315).

Ainsi que l'on sait, la silice contenue dans l'eau sous forme d'acide silicique hydraté ou de silicate alcalin, est dosée par transformation en silice insoluble. Bien que, généralement, on ne tienne pas compte de la présence de la silice dans l'eau potable ou dans l'eau servant à alimenter les chaudières, une méthode simple et rapide pour doser la silice dans l'eau pourrait rendre des services, ne fût-ce que pour déterminer jusqu'à quel point différentes sortes de verre sont attaquées par l'eau.

La méthode proposée par les auteurs permet de doser rapidement de petites quantités de silice et peut être effectuée sur une faible quantité de liquide.

On sait que les molybdates alcalins donnent, avec la silice, en présence d'acide azotique libre, des composés jaunes complexes, semblables à ceux qu'ils forment avec l'acide phosphorique et l'acide arsénique. Parmi les silicomolybdates alcalins, le silicomolybdate de potasse est le plus soluble et possède, en solution aqueuse, une coloration jaune accentuée, dont l'intensité augmente avec la température pour atteindre le maximum vers 70 à 80°. Cette réaction colorée peut être utilisée pour le dosage approximatif de la silice dans l'eau.

On se sert, à cet effet, d'une solution de molybdate de potasse préparée en faisant dissoudre 8 grammes de ce sel dans 50 centimètres cubes d'eau et ajoutant 50 centimètres cubes d'acide azotique pur de densité 1,2. On introduit 20 centimètres cubes de l'eau à examiner dans une éprouvette étroite (la couche aqueuse doit être haute de 18 centimètres environ), on ajoute 1 centimètre cube de la solution molybdique et on observe la coloration obtenue. Comme échelle colorimétrique, on emploie une série d'éprouvettes de forme et de dimensions aussi identiques que possible et contenant 20 centimètres cubes d'eau distillée pure, additionnée de quantités déterminées de silicate de soude et de 1 centimètre cube de la solution molybdique. Toutes les éprouvettes sont chauffées à la fois au bain-marie à 80°. On compare ensuite la coloration produite par l'eau essayée à l'échelle colorimétrique, et l'on détermine ainsi la teneur approximative en silice de l'eau.

La présence éventuelle d'acide phosphorique et d'acide arsénique dans l'eau pourrait exercer une influence sur la coloration obtenue et, par conséquent, sur le résultat du dosage. Mais, généralement, la quantité d'acide phosphorique dans l'eau naturelle est tellement faible, qu'elle ne saurait être décelée qu'après concentration du liquide. Quant à l'acide arsénique, il ne se rencontre presque jamais dans les eaux naturelles. Toutefois, on peut évaporer l'essai à plusieurs reprises avec de l'acide azotique, séparer la silice par le filtre, ajouter de l'eau à la portion filtrée de manière à avoir le volume initial et répéter l'essai colorimétrique sur 20 centimètres cubes de cette solution. Si l'on n'obtient pas de coloration jaune, l'absence d'acide phosphorique ou d'acide arsénique peut être considérée comme démontrée. Dans le cas contraire, on en tient compte dans le calcul du résultat final.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, les auteurs ont déterminé la silice dans une série d'essais, d'une part, par la méthode colorimétrique, d'autre part par la méthode gravimétrique usuelle. Le résultat obtenu peut être considéré comme satisfaisant.

Emploi de l'oxalate de soude dans les titrages volumétriques, par M. P. L. Sörensen (*Zeitschr. Anal. Chem.*, XXXVI, p. 639).

L'auteur recommande l'emploi de l'oxalate de soude normal comme générateur de carbonate de soude pour déterminer le titre des acides normaux employés dans les titrages volumétriques.

Le produit pur peut être préparé de la manière suivante :

On dissout 1 partie d'oxalate de soude commercial dans 32 parties d'eau, ce qui représente une solution saturée à 15°C. On rend la liqueur légèrement alcaline au moyen de soude caustique, puis on l'abandonne dans une grande éprouvette jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement limpide. On la filtre, pour séparer les diverses impuretés qu'elle peut tenir en suspension, et notamment l'oxalate de chaux. On évapore la solution claire au bain-marie au dixième de son volume primitif. L'oxalate de soude cristallise, et l'eau-mère contient la majeure partie des impuretés plus solubles, telles que l'oxalate de potasse, la soude caustique, les chlorures et les sulfates alcalins, etc. Les cristaux d'oxalate de soude sont filtrés, pulvérisés et lavés à plusieurs reprises à l'eau froide. Une seconde cristallisation permet d'obtenir le sel à l'état tout à fait pur.

L'oxalate de soude ne contient pas d'eau de cristallisation, et peut être chauffé à 125-150°C. sans subir de décomposition. Il n'est pas hygroscopique et peut être pesé avec une très grande exactitude. Un poids donné d'oxalate de soude peut être transformé en carbonate, pour l'analyse, par simple calcination dans un creuset de platine muni d'un couvercle fermant exactement, pour éviter les pertes par projections. S'il se forme un peu de charbon, on le brûle en découvrant partiellement le creuset vers la fin de l'opération.

Dosage de l'azote dans le fromage, par MM. Van Ketel et A. Antusch (*Nederl. Tijdschr. Pharm.*, 1897, p. 82.)

L'analyse d'un grand nombre de fromages a permis aux auteurs de constater que 80 °/₀ seulement de l'azote s'y trouvent sous forme d'albuminoïdes, le reste étant à l'état de composés ammoniacaux ou amidés.

L'azote existant à l'état d'ammoniaque peut être déterminé de la façon suivante. On sèche l'échantillon, on le pulvérise, on le mélange avec du sable et on le distille avec de l'eau contenant en suspension du carbonate de baryte. Le liquide distillé est recueilli dans un volume connu d'acide sulfurique titré, dont on détermine ensuite la perte de titre en employant comme indicateur l'acide rosolique.

Pour déterminer l'azote des composés amidés, on fait macérer l'échantillon avec de l'eau pendant 15 heures à la température ordinaire. On ajoute un peu d'acide sulfurique dilué et l'on précipite les albuminoïdes et les peptones par l'acide phospho-tungstique. Le précipité est filtré et lavé à l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Le liquide filtré est amené à un volume connu, et, sur une portion de ce liquide, on détermine l'azote par la méthode de Kjeldahl. Il suffit alors de retrancher l'azote ammoniacal pour avoir l'azote des composés amidés.

Les peptones et les albumoses sont dosées ensemble en faisant bouillir l'échantillon avec de l'eau et du sable, filtrant pour séparer la caséine et l'albumine, et traitant par un mélange d'acide sulfurique et d'acide phospho-tungstique. Le précipité est filtré, lavé à l'eau acidulée, puis soumis à l'essai de Kjeldahl.

D'autre part, on dose l'azote total sur l'échantillon primitif. En retranchant du total l'azote correspondant aux différents composés que nous venons d'énumérer, il reste l'azote de caséine. On en déduit la caséine elle-même, dont la proportion est d'ailleurs très faible.

Dosage de l'étain dans les fers étamés, par M. R. Job (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1898, p. 325).

Cette méthode n'est qu'une application de l'ancien procédé de titrage à l'iode en solution acide. L'essentiel est d'éviter toute oxydation. Voici les prescriptions exactes indiquées par l'auteur.

On opère sur un fragment de 25 centimètres carrés de surface environ. On commence par introduire 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,20 dans une fiole graduée de 200 centimètres cubes, puis un fragment de marbre, et l'on ferme la fiole au moyen d'un bouchon à valve de Bunsen. Au bout de cinq minutes on introduit le métal découpé en lames suffisamment étroites et l'on replace aussitôt le bouchon. On chauffe de manière à accélérer la réaction ; puis, lorsque le métal est presque complètement dissous, on introduit un nouveau fragment de marbre et l'on bouche aussitôt. Lorsque tout le métal est dissous et que le marbre ne l'est pas encore tout à fait, on refroidit la fiole aussi rapidement que possible dans la glace de manière à faire cristalliser la majeure partie des sels. On retire le bouchon à valve, on complète le volume avec de l'eau glacée que l'on verse le long de la paroi pour éviter l'introduction de bulles d'air, on bouche et l'on agite.

On prélève 50 centimètres cubes de liquide au moyen d'une pipette (calibrée par comparaison avec la fiole jaugée) et on les laisse couler dans une fiole d'Erlenmeyer. On ajoute aussitôt quelques gouttes d'une solution d'amidon fraîchement préparée, et l'on titre à l'iode.

On place ensuite dans une fiole identique un volume de solution d'iode égal à celui qu'on vient d'employer. Puis on prélève 50 centimètres cubes de la solution stanneuse qu'on laisse couler dans la liqueur d'iode en ayant soin de placer l'extrémité de la pipette un peu au-dessous de la surface du liquide. On ajoute un peu d'eau d'amidon et l'on termine le titrage à l'iode. De cette manière on évite rigoureusement toute action oxydante de l'air.

On emploiera de préférence une solution d'iode dont 1 centimètre cube correspond à 0,00056 gr. d'étain.

Emploi de l'acétylène comme réactif dans l'analyse quantitative, par M. H. G. Söderbaum (*Berichte*, XXX [9], p. 3014).

Séparation du cuivre et du cadmium. — Le mélange des deux sels (0,5 à 0,8 gr.), est dissous dans 150 centimètres cubes d'eau environ ; on ajoute 10 à 15 centimètres cubes d'acide sulfureux et 20 à

25 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,96. Le liquide est chauffé au bain-marie jusqu'à coloration bleu-clair et traité alors par un courant d'acétylène. Le précipité est lavé à deux ou trois reprises par décantation avec de l'ammoniaque diluée et saturée d'acétylène, jeté sur filtre et lavé à l'eau bouillante. L'acétylure de cuivre ainsi obtenu est chauffé avec de l'acide nitrique et le nitrate résultant est transformé par calcination en oxyde que l'on pèse. Dans la liqueur débarrassée de l'acétylure de cuivre, on précipite le cadmium par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou bien on le détermine électrolytiquement après avoir acidifié et chauffé la liqueur pour la débarrasser de l'acide sulfureux.

Séparation du cuivre et de l'arsenic. — Si l'acide arsénieux ou arsénique se trouve à l'état de sel ammoniacal, la séparation du cuivre à l'état d'acétylure est incomplète, le précipité entraînant toujours une certaine proportion d'arsenic. On peut remédier à cet inconvénient en ajoutant au liquide une quantité de soude caustique suffisante pour saturer l'acide arsénieux ou l'acide arsénique. On fait passer au courant d'acétylène dans la solution chaude, jusqu'à ce que le précipité se rassemble bien et que la liqueur devienne bien limpide. Le liquide filtré est évaporé à sec, le résidu est oxydé par l'acide nitrique et la solution résultante est précipitée par la mixture magnésienne d'après la méthode ordinaire.

L'acétylène employé dans ces opérations doit être lavé à l'acétate de plomb et au bichlorure de mercure acide, ce dernier réactif ayant pour but d'absorber l'hydrogène phosphoré. Dans quelques expériences où l'auteur n'avait pas lavé l'acétylène au bichlorure de mercure, le précipité d'acétylure de cuivre contenait des traces de phosphore.

Séparation du mercure et du bismuth, par MM. Vanino et Treubert. (*Berichte*, XXXI, [2], p. 129).

Cette méthode de séparation est basée sur la précipitation complète du chlorure mercurique à l'état de chlorure mercureux, en solution chlorhydrique diluée, par un mélange d'eau oxygénée et d'acide hypophosphoreux. Le bismuth reste en solution, et peut être précipité ultérieurement par une nouvelle addition d'acide hypophosphoreux.

A la solution chlorhydrique diluée des sels de mercure et de bismuth on ajoute un excès d'une solution contenant une goutte d'acide hypophosphoreux commercial pour chaque centimètre cube d'eau oxygénée. Après une heure de repos, on filtre le chlorure mercureux, on le lave rapidement à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau pure, et on le sèche à 105°C. Le liquide filtré est chauffé, puis rendu légèrement alcalin au moyen de soude caustique. On ajoute alors de l'acide hypophosphoreux et l'on chauffe le liquide en l'agitant continuellement jusqu'à ce qu'il se forme un précipité noir et que la partie liquide soit bien limpide. Le bismuth est filtré dans un creuset de Gooch, lavé à l'eau, puis à l'alcool, et séché à 105°C.

Dosage de très petites quantités d'acide phosphorique, par A. Jolles et F. Neurath. (*Monatsh. für Chem.*, 1898, XIX [1], p. 5).

Les auteurs ont imaginé et soumis à l'essai différentes méthodes permettant de doser des traces d'acide phosphorique.

I. — Dissolution du précipité de phosphomolybdate dans le carbonate de soude et titrage de l'ammoniaque par le réactif de Nessler. Le précipité de phosphomolybdate, qui contient $6AzH^3$ pour P^2O^5, est lavé avec un mélange à parties égales d'alcool à 45 % et d'acide nitrique.

Les résultats n'ont pas été satisfaisants.

II. — Le précipité de phosphomolybdate a été redissous dans l'ammoniaque. La solution a été évaporée au bain-marie et l'on a titré colorimétriquement l'ammoniaque dans le résidu. Après évaporation de la solution ammoniacale, il reste un résidu blanc dont la composition est

$$(AzH^4)^3PO^4,\ 5(AzH^4)^2,\ Mo^2O^7.$$

Ce sel (en solution à 0,1 %) donne avec les sels de certains métaux lourds des réactions colorées que ne donnent ni le phosphate ni le molybdate d'ammoniaque. La plus sensible de toutes ces réactions est la coloration vert bleuâtre qu'on obtient avec les sels ferreux.

III. — Une méthode basée sur cette coloration verte n'a donné que des résultats incertains.

IV. — Titrage colorimétrique direct au moyen du molybdate de potasse ou de soude. Nördlinger et Lepierre avaient déjà proposé des méthodes de titrage colorimétrique par le molybdate d'ammoniaque. Ces méthodes, outre qu'elles ne sont pas très délicates, ont souvent le désavantage d'entraîner une précipitation partielle du phosphomolybdate.

C'est le molybdate de potasse qui donne la réaction la plus sensible. La coloration atteint son maximum d'intensité à la température de 80°C., et, dans ces conditions, on peut aisément déceler la présence de 0,0000025 gr. P^2O^5 dans 20 centimètres cubes de liquide. Dans un tube à essais on place 20 centimètres cubes de la solution incolore à examiner, et l'on ajoute 1 centimètre cube de réactif. Ce réactif se prépare en dissolvant 8 grammes de molybdate de potasse dans 50 centimètres cubes d'eau et ajoutant 50 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,2. Le tube à essais est alors chauffé à 80°C. environ. Dans des tubes semblables on traite de la même manière 20 centimètres cubes de solutions de phosphate de soude contenant respectivement 0,001, 0,00075, 0,0005, etc. gr. P^2O^5. En comparant les colorations obtenues on peut ainsi titrer l'acide phosphorique avec une approximation très suffisante.

La présence de sels inorganiques, dans la proportion où les eaux naturelles les renferment, est sans influence sur le titrage. En proportion plus forte, ces mêmes substances, et en particulier la silice et l'oxyde de fer, rendent la méthode inapplicable. Si les 20 centimètres cubes de solution renferment plus de 0,001 gr. P^2O^5, il se forme un trouble. De telles solutions doivent donc être diluées.

Dosage de la potasse sans séparation préalable du fer, de la chaux, etc., par C. C. Moore. (*Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 340).

La substance à analyser est mise en solution au moyen d'un acide, à la manière habituelle. L'excès d'acide est chassé par évaporation ; le résidu et les matières insolubles sont séparés par filtration. La liqueur claire est alors prête pour le dosage direct de la potasse.

A la liqueur on ajoute du chlorure de platine comme d'habitude. Le mélange est évaporé presque à sec au bain-marie, jusqu'à ce qu'il se solidifie par refroidissement. On ajoute alors 15 à 20 centimètres cubes d'alcool acidulé (voir plus bas sa préparation), et l'on agite pendant deux ou trois minutes. Les chlorures de fer et d'alumine, ainsi que l'excès de chlorure de platine passent en solution ; quant au précipité, il renferme du chloroplatinate de potasse cristallisé, ainsi qu'une partie des sulfates neutres, du chlorure de sodium, etc. On jette ce résidu sur un filtre (filtre en papier, ou creuset de Gooch) après deux ou trois lavages par décantation. On lave alors le filtre avec le même alcool acidulé jusqu'à élimination complète du chlorure de platine en excès. On lave ensuite avec la solution de chlorure d'ammonium de Lindo (200 grammes de sel par litre) jusqu'à élimination des sulfates, du chlorure de sodium, etc... Enfin, on déplace le chlorure d'ammonium par des lavages répétés avec de l'alcool à 85 °/₀. Il reste alors du chloroplatinate de potasse pur, que l'on sèche et pèse.

L'alcool acidulé se prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec dans de l'alcool à 90 °/₀ maintenu froid. On prolonge le courant jusqu'à ce que 1 centimètre cube du réactif ainsi préparé neutralise environ 2,3 cc., d'une solution normale de potasse caustique, en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

Une partie de chloroplatinate exige, pour se dissoudre, 60 000 parties de ce réactif.

Dosage simultané du carbone et de l'azote par combustion dans le vide, par K. A. H. Mörner. (*Zeits. für Anal. Chem.*, 1898, XXXVII [1], p. 11).

La méthode adoptée est celle de Klingemann, qui est elle-même basée sur la méthode de Frankland et Armstrong.

L'oxyde de cuivre, finement pulvérisé, est humecté d'une très petite quantité d'eau avant d'être mélangé intimement à la substance. Avant de commencer la combustion proprement dite, on chauffe le tube au bain-marie bouillant, en même temps qu'on fait le vide à l'intérieur. De cette façon, on chasse la totalité de l'eau et de l'air.

D'après les expériences de l'auteur, lorsqu'on soumet à l'analyse des substances contenant de l'azote, les gaz résultant de la combustion ne peuvent être considérés comme exempts d'oxyde d'azote, même lorsqu'on emploie une spirale de cuivre.

Pour l'analyse des gaz, on procède donc comme il suit :

1° Le volume des gaz est mesuré.

2° L'acide carbonique est absorbé par une lessive de potasse et le volume gazeux résiduel est mesuré.

3° On mesure un volume suffisant d'oxygène.

4° L'oxygène est mélangé, au-dessus d'une petite quantité d'eau, avec les gaz résiduels ; après quelque temps de contact, on absorbe de nouveau par la lessive de potasse et on mesure le volume restant. La contraction, divisée par 1,75, donne l'oxyde d'azote.

5° On mesure un volume d'hydrogène bien inférieur au volume théorique qui se combinerait à l'oxygène.

6° Cet hydrogène est mélangé avec les gaz, et l'on détermine l'explosion du mélange. La contraction mesurée indique la nature des gaz combustibles.

7° L'acide carbonique formé par l'explosion est absorbé par la potasse et son volume est déterminé par la contraction de volume du mélange.

8° On mesure un excès d'hydrogène.

9° On mélange cet hydrogène aux gaz résiduels et l'on détermine l'explosion du mélange. La mesure de la contraction permet de calculer l'oxygène en même temps que l'hydrogène et l'azote.

D'après cette énumération, il semble que l'analyse soit extrêmement compliquée. En réalité, une analyse complète n'exige que quatre heures, et les résultats du dosage de l'azote sont exacts.

Le mémoire donne les détails relatifs à un grand nombre d'analyses ainsi que la description de tous les appareils employés.

Dosage de l'alcool méthylique mélangé à l'alcool éthylique, par M. A. Lam (*Zeits. angew. Chem.*, 1898, p. 125).

Cette méthode consiste à préparer les iodures des alcools mélangés et de déterminer la dentité du mélange d'iodures, d'où l'on déduit la proportion relative de chaque alcool.

Dans une première série d'essais, l'auteur avait tenté de préparer et de purifier les iodures, par la méthode ordinaire, en opérant sur les alcools à 95 °/₀. Mais il observa qu'en opérant ainsi les proportions des iodures étaient très différentes de celles des alcools employés, le résultat en iodure de méthyle étant relativement trop fort. De plus, pendant la purification par distillation, il y a des pertes considérables, surtout en iodure de méthyle.

Les iodures purs ont été alors préparés en partant des alcools à 50 °/₀. Le tube intérieur du condenseur était étiré en pointe et plongeait sous l'eau du vase récepteur. Le produit distillé fut lavé à l'eau, à la soude diluée, puis encore à l'eau pure. L'iodure séparé par décantation fut séché sur du chlorure de calcium fondu.

Les déterminations de densité, avant et après redistillation, ont donné des chiffres identiques, ce qui montre l'inutilité de la rectification.

L'auteur a préparé ensuite des mélanges des deux iodures en proportions connues, et les déterminations de densité lui ont montré que le mélange s'effectue sans contraction. Les tables ci-dessous donnent les densités correspondant aux différents mélanges en poids et en volume.

Densités des mélanges (en volumes) d'iodure d'éthyle et d'iodure de méthyle

CH^3I °/₀ (en volume)	Densités pour un accroissement de 1 °/₀ (en volume) d'iodure de méthyle									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,9444	1,9476	1,9509	1,9541	1,9573	1,9606	1,9638	1,9670	1,9703	1,9735
10	1,9767	1,9800	1,9832	1,9685	1,9897	1,9029	1,9962	1,9994	2,0027	2,0059
20	2,0091	2,0123	2,0155	2,0188	2,0220	2,0252	2,0284	2,0317	2,0349	2,0381
30	2,0414	2,0446	2,0479	2,0511	2,0543	2,0575	2,0608	2,0640	2,0672	2,0705
40	2,0737	2,0770	2,0802	2,0834	2,0867	2,0899	2,0932	2,0964	2.0996	2,1029
50	2,1061	2,1093	2,1125	2,1157	2,1190	2,1222	2,1254	2,1287	2,1319	2,1351
60	2,1384	2,1416	2,1448	2,1481	2,1513	2,1545	2,1578	2,1610	2,1642	2,1675
70	2,1707	2,1739	2,1772	2,1804	2,1836	2,1869	2,1901	2,1933	2,1966	2,1998
80	2,2030	2,2062	2.2094	2,2127	2,2159	2,2191	2,2224	2.2256	2,2289	2,2321
90	2,2354	2,2386	2,2418	2,2451	2,2483	2,2515	2,2548	2,2580	2,2612	2,2644
100	2,2677	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Densités des mélanges (en poids) d'iodure d'éthyle et d'iodure de méthyle

CH^3I °/₀ (en poids)	Densités pour un accroissement de 1 °/₀ (en poids) d'iodure de méthyle									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,9444	1,9472	1,9499	1,9527	1,9555	1,9583	1,9612	1'9640	1,9668	1,9697
10	1,9725	1,9754	1,9782	1,9811	1,9840	1,9689	1,9898	1,9927	1,9956	1,9985
20	2,0015	2,0044	2,0073	2,0103	2,0133	2,0163	2,0192	2,0222	2.0252	2,0282
30	2,0313	2,0343	2,0373	2,0404	2,0434	2,0465	2,0496	2,0527	2,0558	2,0589
40	2,0620	2,0651	2,0682	2,0714	2,0745	2,0777	2,0808	2,0840	2,0872	2,0904
50	2,0936	2,0969	2,1001	2,1033	2,1066	2,1099	2,1131	2,1164	2,1197	2,1230
60	2,1263	2,1296	2,1329	2,1363	2,1397	2,1431	2,1464	2,1498	2,1531	2,1565
70	2,1599	2,1633	2,1666	2,1702	2,1737	2,1772	2,1807	2,1842	2,1877	2,1912
80	2,1947	2,1982	2,2017	2,2053	2,2089	2,2125	2,2161	2,2197	2,2233	2,2270
90	2,2306	2,2343	2,2379	2,2416	2,2453	2,2490	2,2527	2,2564	2,2601	2,2639
100	2,2677	—	—	—	—	—	—	—	—	—

D'autres expériences ont été faites avec des mélanges renfermant 50 °/₀ d'eau, le reste étant constitué par des alcools méthylique et éthylique dont les rapports variaient depuis 1 : 4 jusqu'à 4 : 1. Les iodures ont été préparés, lavés et séchés comme il a été décrit plus haut, et l'on a déterminé le poids (ou le volume) et la densité du mélange d'iodures résultant. La proportion d'iodure de méthyle ainsi obtenue, transformée par le calcul en sa proportion équivalente d'alcool méthylique, a donné des résultats variant entre 96.5 et 102 °/₀ de la proportion réelle, tant que le rapport de l'alcool méthylique à l'alcool méthylique n'était pas supérieur à 3 : 2. Avec une plus forte proportion d'alcool méthylique, ce degré d'exactitude devient impossible à atteindre. Dans tous les cas, la redistillation conduit à des pertes notables d'iodure de méthyle.

Bien que la proportion d'iode employée fût toujours supérieure à la quantité théoriquement nécessaire pour transformer intégralement les alcools en iodures, on a remarqué que l'iodure d'éthyle obtenu ne représentait jamais plus de 90 °/₀ de la quantité théorique. Encore est-ce là un maximum, le rendement moyen étant compris entre 60 et 70 °/₀.

Comme conclusion, l'auteur pense que sa méthode est applicable pour la détermination directe de l'alcool méthylique en présence d'alcool éthylique, et qu'elle l'est encore si le rapport du premier au second est supérieur à 3 : 2, ce que l'on peut toujours réaliser en ajoutant au mélange une quantité connue d'alcool méthylique.

Cette méthode peut encore être utilisée à l'analyse des spiritueux du commerce (le gin de Hollande, par exemple). On opère sur 40 centimètres cubes de liqueur (à 40-50 °/₀ d'alcool) que l'on traite par 64 grammes d'iode et 8 grammes de phosphore rouge.

Méthode volumétrique pour le dosage du sucre de raisin, du sucre de lait et autres corps capables de réduire la liqueur de Fehling, par E. Riegler. (*Zeits. Anal. Chem.*, 1898, XXXVII [1], p. 22).

Cette méthode est basée sur la détermination du cuivre, dans un volume connu de liqueur de Fehling, avant et après réduction. Cette détermination est faite d'après la méthode iodométrique de de Haen.

La solution cuivrique est préparée en dissolvant 34,64 gr., de sulfate de cuivre cristallisé dans 500 centimètres cubes d'eau. La solution de sel de Seignette est préparée en dissolvant 175 grammes de ce sel et 50 grammes d'hydrate de soude dans 500 centimètres cubes d'eau.

Pour titrer, une fois pour toutes, la solution cuivrique, on verse 10 centimètres cubes de chacune des liqueurs précédentes dans une fiole de 200 centimètres cubes. On ajoute 100 centimètres cubes

d'eau, 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré pur, et l'on agite le tout avec soin. On ajoute alors 1 gramme d'iodure de potassium dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, on agite et on laisse déposer dix minutes. On ajoute enfin 3 centimètres cubes de solution d'amidon et l'on titre l'iode mis en liberté au moyen de l'hyposulfite décinormal jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse et ne reparaisse pas au bout de cinq minutes. Si la teinte réapparaît après ce laps ce temps, on n'en tient pas compte.

D'après l'équation :

$$2CuSO^4 + 4KI = 2K^2SO^4 + Cu^2I^2 + I^2,$$

il résulte que chaque centimètre cube de la solution d'hyposulfite représente 0,00635 gr. de cuivre. Si les liqueurs sont convenablement préparées, 10 centimètres cubes de la solution cuivrique exigeront 27,8 cc de la solution d'hyposulfite, correspondant à 0,1765 gr. de cuivre.

Pour le dosage du sucre de raisin, on place 10 centimètres cubes de la solution de cuivre, 10 centimètres cubes de la liqueur de Seignette et 30 centimètres cubes d'eau dans un verre de 200 centimètres cubes. On chauffe le tout à l'ébullition sur une toile métallique, et, au moyen d'une pipette, on y introduit exactement 10 centimètres cubes de solution sucrée dont le titre ne doit pas être supérieur à 1 $^0/_0$. On maintient l'ébullition pendant quelques secondes. On laisse déposer le précipité, ce qui n'exige que quelques secondes, on filtre et on lave avec 80 centimètres cubes d'eau. Le filtrat est reçu dans un verre de 200 centimètres cubes et titré comme il a été dit plus haut.

Si v est le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite employés, la quantité de cuivre réduit par le sucre est

$$(27,8 - v)\ 0,00635.$$

On peut alors calculer le sucre correspondant au moyen des tables d'Allen.

Avant de doser le sucre de lait dans le lait, il faut éliminer les matières albuminoïdes. On y arrive très aisément et très complètement au moyen de l'asaprol. A 500 centimètres cubes d'eau on ajoute 15 grammes d'asaprol et 15 grammes d'acide citrique cristallisé, et l'on filtre la solution. De cette solution, qui se conserve indéfiniment, on prélève 15 centimètres cubes qu'on ajoute à 10 centimètres cubes de lait dans une fiole de 100 centimètres cubes. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le mélange est agité vigoureusement, chauffé à 60°C. et filtré. On fait bouillir 20 centimètres cubes du liquide clair pendant six minutes avec 10 centimètres cubes de la solution cuivrique, 10 centimètres cubes de solution de Seignette et environ 30 centimètres cubes d'eau dans un verre de 200 centimètres cubes. Après filtration et titrage, la formule

$$(27,8 - v)\ 0,00635.$$

donne la quantité de cuivre réduit, et la table de Soxhlet donne la quantité de sucre de lait correspondante. Dans le cas actuel, la quantité trouvée se rapporte à 2 centimètres cubes de lait. Si la quantité de cuivre réduit est inférieure à 100 milligrammes, on peut, sans erreur appréciable, admettre que chaque milligramme de cuivre correspond à 0,725 milligr. de sucre de lait.

Le précipité recueilli sur filtre peut être employé au dosage de la graisse et de l'azote total.

Séparation et dosage de la nitro-cellulose dans le celluloïd et les produits qui en dérivent, par M. Perrin.

Ce procédé repose sur la solubilité rapide et complète de la nitro-cellulose dans l'éther acétique et son insolubilité dans le chloroforme. On voit de suite que les propriétés dissolvantes de ce dernier corps vis-à-vis du camphre, des corps gras, vernis, etc., qui accompagnent en général la nitro-cellulose donnent de sérieuses garanties pour une bonne séparation ; ces garanties sont encore assurées par l'insolubilité complète de la nitro-cellulose dans les conditions de l'expérience.

Dans le cas où le celluloïd n'est pas coloré, on se borne à faire digérer d'abord à froid, puis à l'ébullition 1 gramme du produit dans 30 à 40 centimètres cubes d'éther acétique ; on filtre, s'il y a lieu, pour séparer les matières insolubles et on ajoute à la solution 4 à 5 fois son volume de chloroforme ; on laisse déposer quelques heures. Le précipité floconneux formé est lavé au chloroforme, puis, on le sèche à l'air et finalement à l'étuve à 100°. La solution séparée est distillée et dans le résidu on recherche les vernis et corps gras qui pourraient accompagner la nitro-cellulose. Quant au camphre, il peut être caractérisé par son odeur.

Dans le cas du celluloïd coloré, la matière colorante a tendance à rester fixée sur la nitro-cellulose précipitée, on s'en débarrasse généralement au moyen d'un traitement a l'alcool à 90° qui ne dissout pas la nitro-cellulose.

Recherche du pegamoïd fixé sur tissus, par M. Perrin.

Dans cette recherche qui présente quelque intérêt l'odeur du camphre peut mettre le chimiste sur la trace du pegamoïd.

Le procédé précédent permet d'être fixé avec certitude et rapidité sur la nature de l'enduit employé.

Si, en effet, en traitant un fragment du tissu à étudier par quelques centimètres cubes d'éther acétique, puis par un excès de chloroforme, on obtient un précipité floconneux, on a affaire à du pegamoïd. Pour plus de certitude on peut traiter un fragment plus important du tissu d'abord par l'alcool à 90° qui enlève le vernis et l'huile de ricin, ensuite par l'éther acétique et le chloroforme comme il a été dit pour le celluloïd ; on sépare ainsi la nitro-cellulose que l'on peut caractériser soit pas ses propriétés combustibles soit en en traitant une petite quantité par la potasse alcoolique et recherchant les nitrates et les nitrites provenant de la décomposition ou bien encore par l'acide sulfurique et un réactif quelconque des nitrites.

Dans la solution alcoolique, on recherche le corps gras et le vernis. On peut aussi s'assurer si c s corps se trouvent dans le mélange d'éther acétique et de chloroforme.

VINS. — FERMENTATIONS

La décoloration des vins et des moûts

Par **M. P. Petit.**

Depuis quelques années, le vin blanc est à la mode, les médecins le recommandent, et devant cette vogue, les viticulteurs ont cherché, tout naturellement, les moyens d'augmenter la production de vin blanc ; la solution la plus simple était, évidemment, de décolorer le vin rouge, mais restait à trouver un moyen inoffensif et pratique.

Un premier procédé semblait tout indiqué : le traitement au noir animal, le décolorant classique ; et, en effet, on obtient de bons résultats si l'on utililise du noir en grains lavé à l'acide chlorhydrique ; la décoloration est parfaite et le seul inconvénient est une légère perte de tannin et une petite modification du bouquet Mais le noir lavé est assez cher et l'on est tenté de prendre du noir ordinaire : le résultat n'est plus le même. En effet, le noir non lavé contient du carbonate de chaux, du phosphate, et même du sulfure de calcium. Comme le vin est acide, les acides malique, tartrique, succinique, etc., qu'il contient se combinent à la chaux, et, par suite, l'acidité du vin est fortement affaiblie, le goût est modifié, et les sels de chaux entrés en solution communiquent un goût amer peu agréable.

Le traitement au noir est, d'ailleurs, assez cher, le pouvoir absorbant dn produit étant limité, et pour une application en grand, il faudrait une installation de filtres clos et de fours pour revivifier le noir épuisé.

Le collage est également un procédé physique qui réussit, surtout en employant le sang, mais celui-ci laisse dans le vin des substances non précipitées par le tannin, de telle sorte qu'une modification ultérieure du goût est à redouter, et que la conservation peut être compromise.

Enfin, comme dernier procédé physique, peu recommandable, nous signalerons l'addition d'une matière colorante verte. Le vert et le rouge étant complémentaires, si le vert est convenablement choisi, on doit, théoriquement, obtenir une décoloration complète. Pratiquement, cela ne réussit que pour les vins rosés, et, en outre, l'addition de matières colorantes étrangères constitue une fraude justiciable des tribunaux. Si l'on risque la vindicte publique, encore faut-il que ce soit pour un produit bien réussi.

Nous ne ferons qu'indiquer encore le chauffage à 70° comme agent décolorant. Car ce procédé est contesté ; les uns, comme M. Miroy, le jugent excellent, d'autres, comme M. Rosenstiehl, lui refusent toute efficacité.

Nous arrivons maintenant à un deuxième groupe de procédés, ceux qui reposent sur une action chimique. Pasteur a indiqué, dans ses Etudes sur le vin, que la matière colorante était oxydable par l'air et qu'une fois oxydée, elle se précipitait, laissant le vin faiblement teinté de jaune. On a donc songé à produire cette oxydation à l'aide de réactifs énergiques, tels que l'eau oxygénée, le peroxyde de sodium, les bichromates, et même le permanganate de potasse. Tous ces produits donnent, en effet, la décoloration, mais comme il est difficile d'employer juste la quantité nécessaire à l'oxydation de la matière colorante, il reste, en général, un excès du réactif ; en outre, les produits de réduction ne sont nullement inoffensifs, sauf peut-être pour l'eau oxygénée, la teinte du vin est jaune, ou jaune brun, et le liquide prend un goût de cuit peu agréable.

Pour l'eau oxygénée, ce sont les impuretés du produit commercial qui restent, c'est-à-dire en général, de l'acide sulfurique ; pour le peroxyde de sodium, des sels de soude, et l'acidité du vin est modifiée, enfin, pour le permanganate, des sels de manganèse, dont l'action physiologique est pour le moins inconnue.

Ces traitements doivent donc être considérés comme de simples fraudes, et, ce qui est pire, comme des fraudes faciles à reconnaître. M. Hugounenq (*Revue de Viticulture*) a signalé le premier des vins blancs, obtenus à l'aide du permanganate ; la probabilité d'une fraude lui apparut par des anomalies dans les constantes, alcool-acide, alcool-glycérine, et, en outre, les cendres qui, au lieu de la teinte grise habituelle, étaient rouges-brunes. En effet, elles contenaient 500 milligrammes d'oxyde de manganèse par litre.

La dose est très considérable, et cette quantité exagérée provient sans doute de ce qu'on met plutôt trop de permanganate pour être sûr de décolorer, certain que l'on est d'enlever facilement la teinte violacée du permanganate par un peu d'alcool ou de charbon. D'ailleurs, après avoir agi sur la matière colorante, le permanganate exerce aussi son action sur le sucre et sur les acides du vin. Toutes raisons pour que la dose employée soit trop forte.

D'après M. Hugounencq, on peut reconnaître l'emploi du permanganate, soit en faisant les cendres, et examinant leur couleur, toute teinte rouge-brun faisant prévoir une fraude, vérifiable par le dosage du manganèse.

Un procédé plus simple consiste à ajouter à 10 centimètres cubes du vin blanc douteux 1 à 2 centimètres cubes d'une lessive de soude et 1 centimètre cube d'eau oxygénée. Le vin blanc normal prend simplement une teinte jaunâtre, tandis que celui traité au permanganate se colore en rouge acajou très intense.

Comme action chimique, on peut encore utiliser celle de l'acide sulfureux ou des bisulfites, mais il faut des quantités considérables de ces produits, de sorte qu'il en reste un grand excès dans le vin.

Ces divers traitements sont donc plus ou moins frauduleux. Il en existe d'autres, que nous

allons indiquer, mais qui ont une origine assez singulière, pour laquelle nous entrerons dans quelques détails.

Certaines années, et notamment en 1893, on a constaté de nombreux cas de *casse* des vins, c'est-à-dire que le vin se trouble au contact de l'air, une pellicule se forme à la surface, puis la décoloration se fait peu à peu et au bout d'un temps variable, la matière colorante se précipite en rouge-brun, laissant le vin faiblement teinté en jaune. Cette maladie, connue depuis longtemps, fut étudiée avec un nouvel intérêt à partir de 1893. M. Bouffard constata que la décoloration se faisait sans dégagement gazeux, sans changement sensible de goût et que dans le vin cassé on ne pouvait trouver aucun ferment de maladie : d'ailleurs, la casse n'est pas empêchée par filtration du vin à la bougie Chamberland, ni par l'acide salicylique, ni par le bichlorure de mercure ; seuls un chauffage à 60°, ou une addition d'acide sulfureux même à très petite dose, 0,03 par litre, mettent obstacle à la décoloration (CR, 9 avril 1894). Vers la même époque, M. Gouirond (CR. CXX, p. 887) vérifia encore qu'il ne s'agissait point de ferment, mais d'une action due à un ferment non figuré ; en effet, en traitant par l'alcool les vins prêts à casser, le précipité dissous dans l'eau produisait les phénomènes de la casse.

M. Martinaud (CR. 121, p. 502) émit l'idée qu'on devait se trouver en présence d'une oxydase, c'est-à-dire un de ces corps dont l'existence nous fut révélée par les ingénieuses recherches de M. Bertrand sur la casse, et qui sert d'intermédiaire pour l'oxydation par l'air de substances non oxydables en elles-mêmes. M. Martinaud constata, en effet, que le jus de raisin donnait, avec la teinture alcoolique de gaïac, la coloration bleue caractéristique et ce fait indiqua que l'oxydase se trouvait surtout dans la pulpe, d'où elle passait peu à peu dans le moût. Cette substance est en quantité plus grande au moment de la maturation complète et perd toute action au-dessus ; de 100°, déjà elle est fort affaiblie par un chauffage du jus à 72° pendant quatre minutes. M. Martinaud vérifia, du reste, qu'en traitant par l'alcool en excès du jus de raisin ou du moût, le précipité donnait la réaction bleue avec la teinture de gaïac, et qu'il était capable de produire des phénomènes de décoloration dans du vin primitivement non apte à la casse.

M. Martinaud avait déjà antérieurement (CR. 120, p. 1426) étudié l'action de l'air sur le moût et constaté qu'en refroidissant ce moût à 10-13°, suivant l'espèce, et faisant barboter de l'air pendant quelques minutes, on arrivait à la décoloration. Les cépages Pinot, Gamay, Petite Syrha sont les plus aisément attaqués, tandis qu'avec le Petit Bouschet ou l'Alicante Bouschet, on n'obtient jamais une complète décoloration par ce procédé. En même temps, les vins provenant de moûts ainsi traités prennent un bouquet particulier analogue à celui du Madère ou du Ranci. De ces observations, M. Martinaud déduisit, en quelques mots, la possibilité de faire du vin blanc avec des raisins noirs, en aérant le moût refroidi entre 10 et 15° suivant le cépage, puis filtrant pour éliminer le précipité.

M. Laborde (CR. 123, 1074) trouve un argument de plus, en faveur de l'action d'une oxydase, en découvrant une autre cause de production de la casse : le Botrytis cinerea, ou l'agent actif de ce que l'on appelle la *pourriture noble* des vins de Sauterne ou du Rhin, et il existe normalement, mais en quantité variable sur les raisins.

Or, le milieu où le Botrytis a été cultivé donne la coloration bleue à la teinture de gaïac, la teinte rouge avec le gaïacol, il noircit par le tannin et perd ses réactions quand on le chauffe à 85°. Ce liquide de culture du Botrytis agit très énergiquement sur les vins, et en quatre heures, il en précipite toute la matière colorante, laissant le vin faiblement teinté de jaune, c'est-à-dire qu'il produit, avec une grande énergie, tous les phénomènes de la casse.

Cette propriété de secréter une oxydase n'appartient pas aux diverses moisissures, aspergillus, pericilium, etc., qui existent normalement dans la vendange, mais l'oxydase du bobrytis est très active et résiste à la fermentation. M. Laborde attribue donc au bobrytis les phénomènes de la casse.

Une autre explication fut proposée par M. Lagatu (CR. 124, 1461), basée sur les faits suivants : Une faible dose de sel ferrique précipite toute la matière colorante, tandis qu'une addition de sel ferreux n'altère pas le vin, tant que celui-ci est privé du contact de l'air ; mais si celui-ci se réalise, l'oxydation du sel ferreux se produit et le sel ferrique amène la décoloration ; comme appui à sa thèse, M. Lagalit signale que l'action du sel ferreux est empêchée, aussi bien que la casse naturelle elle-même, par une faible dose d'acide sulfureux, et que le précipité des vins cassés contient la presque totalité du fer contenu dans le vin. M. Lagatu pense donc que la casse se produit dans les vins contenant un excès de sel ferreux, et que l'oxydase facilite simplement l'oxydation de ces sels ferreux.

M. Bouffard (CR. 124, 706) aborda de nouveau la question et étudia l'influence du milieu et du chauffage sur l'oxydase. Il avait constaté que, pratiquement, un chauffage à 60° préserve le vin de la casse et que la décoloration est déjà beaucoup moins sensible quand le vin a été porté à une température de 55°, tandis que les expériences de Martinaud assignaient une température de 72° au moins comme critique pour ce produit. En précipitant par l'alcool l'oxydase de vins cassants, chauffés à 60°, M. Bouffard reconnut que le précipité contenant l'oxydase ne donnait plus de réaction à la teinture de gaïac, et que, par conséquent, dans les conditions de son expérience, le ferment avait été détruit. La nature du milieu avait donc, probablement, une influence ; en effet, une solution d'oxydase est détruite à 72°,5 en solution aqueuse, à 60° en présence d'alcool à 10 °/₀ et, enfin, à 52°,5 avec 0,5 gr. d'acide tartrique. Ces chiffres expliquent l'apparente contradiction qui existait entre les résultats pratiques et les expériences de Martinaud, puisque le vin contient à la fois de l'alcool et de l'acide tartrique. La durée de chauffe a aussi son importance, car en solution neutre, et à 60°, l'oxydase n'est pas altérée au bout de deux minutes, tandis qu'elle est détruite en partie après vingt minutes de chauffe. Enfin, l'acide sulfureux détruit l'oxydase et les doses convenables, pour empêcher la casse, varient entre 0,01 gr. et 0, 1gr. SO^2 par litre suivant les vins.

Enfin, pour terminer cette histoire de l'oxydase, M. Laborde (CR. 115, 248) a étudié le mode d'action d'un courant d'air sur le moût. L'absorption cesse au bout d'un temps variable de quatre à huit jours, et elle est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique. On trouve par litre :

	Oxygène absorbé	CO^2 dégagé	CO^2 : O
N° 1.	50,8 centimètres cubes	32,4 centimètres cubes	0,63
N° 2.	81 »	38 »	0,47
N° 3.	110,2 »	63,8 »	0,58

Il y a donc toujours moins d'acide carbonique formé que d'oxygène absorbé, c'est-à-dire que l'action de l'air produit à la fois une oxydation et une combustion, exactement comme en présence de l'oxydase du Botrytis. Cette expérience montre que le fer invoqué par M. Lagatu n'est pas l'agent de la décoloration, car les vins les plus riches en fer en contiennent à peine assez pour absorber 10 centimètres cubes d'oxygène, alors que l'échantillon 3 en a absorbé 110 centimètres cubes.

Si l'on soumet un liquide de culture du Botrytis à l'action d'un courant d'air, on trouve que ce liquide absorbe 49,6 cc. oxygène et forme 13,8 cc. CO^2, c'est-à-dire se comporte entièrement comme un vin cassant. Une autre analogie est que les deux oxydases sont détruites par l'air et que si on les précipite par l'alcool, une quantité donnée d'oxydase n'absorbe qu'une quantité déterminée d'oxygène.

La dose d'oxygène absorbée à diverses températures indique l'affaiblissement progressif de l'oxydase.

Témoin non chauffé.	99,6 centimètres cubes oxygène
à 60°	49,4 »
75°	31,8 »
70°	28,6 »
75°	21,8 »

D'ailleurs, à 65° le vin ne se trouble plus sensiblement, et à 75° il se comporte comme un vin sain. Quand on traite le vin par SO^2, suivant les indications de M. Bouffard, la casse n'a pas lieu, mais l'absorption d'oxygène se produit quand même, et s'il se dégage un peu plus de CO^2, l'acide sulfureux ne semble pas oxydé complètement, c'est-à-dire que l'oxydase épuise son pouvoir absorbant avant la disparition complète de SO^2.

Cet exposé n'est pas inutile pour bien se rendre compte des procédés pratiques que l'on peut utiliser pour la décoloration et qui consistent essentiellement dans une oxydation par l'air portant sur le moût lui-même. Comme nous l'avons dit, M. Martinaud avait indiqué le principe de cette opération ; mais elle peut être simplifiée.

M. Miroy (*Revue de viticulture*) opère sur le moût rosé obtenu par la vivification en blanc des raisins rouge ; il le fait arriver sortant du pressoir, dans un entonnoir qui le laisse couler en couche mince, à la surface d'un cône métallique ; à la partie inférieure de celui-ci se trouve un plateau percé de trous, par lesquels le moût aéré s'écoule en pluie fine, il s'oxyde encore au contact de l'air, et sa couleur passe du rose au rose-brun. Ce liquide est repris par une pompe et coule dans un deuxième appareil semblable et de dimensions plus grandes, d'où il tombe dans une cuve de débourbage ; la couleur complètement oxydée se précipite dans la cuve et ne se redissout plus.

MM. Bouffard et Semichon (CR. 126, 423) indiquent les conditions d'application de leur méthode, et son application à la fabrication, au moyen de raisins rouges, non seulement des vins blancs, mais des vins rouges, rosés, gris, paillets, etc.

Préparation de vins blancs de raisins rouges. — Ordinairement, le foulage donne un moût rosé qu'on décolore avant ou après fermentation par l'acide sulfureux, qui donne souvent un goût désagréable. De plus, la couleur n'étant pas détruite, reparait plus ou moins à mesure que SO^2 se détruit. La vinification par aération comprend trois opérations :

1° *Extraction du moût.* — L'oxydase étant localisée dans la pulpe, le moût préparé avec un foulage énergique qui déchire la pulpe, ou contenant en suspension des débris de celle-ci, est celui qui contient le plus d'oxydase, et qui se décolorera le mieux ;

2° *Décoloration par l'air.* — La décoloration s'effectue par l'intermédiaire de l'oxydase et à l'aide de l'oxygène de l'air. La division du liquide et la durée de contact ont plus d'influence que la quantité d'air. Ainsi, un volume d'air égal au 1/4 de celui du moût décolore complètement après un quart d'heure d'agitation, et ce temps n'est pas abrégé en augmentant la quantité de gaz. D'ailleurs, une oxydation prolongée ou trop énergique fait passer la teinte au jaune, puis au brun, et s'il reste de l'oxydase après la fermentation, elle peut brunir ultérieurement le vin.

On suit la marche de l'oxydation en filtrant quelques centimètres cubes de moût. La fin de l'opération est atteinte lorsque le filtrat est absolument incolore, sans teinte rose ni jaune. Pour éviter le brunissement et détruire l'oxydase restante, on emploiera de petites doses de SO^2 (2 à 5 grammes par hectolitre) mais seulement lorsque la décoloration par oxydation est terminée, car auparavant l'acide sulfureux gênerait cette oxydation. Le bisulfite de potassium est le composé sulfureux qui donne le meilleur résultat.

MM. Bouffard et Semichon conseillent, d'ailleurs, l'emploi de faibles doses de bisulfite de potasse, pour empêcher toute action ultérieure de l'oxydase, aussi bien dans les vins blancs que dans les vins rouges ou rosés.

M. Martinaud (*Revue de viticulture*) estime qu'il faut absolument séparer le dépôt provenant de l'oxydation, si l'on emploie le procédé précédent ; il fait observer, en outre, que dans la méthode Bouffard et Semichon, l'emploi d'acide sulfureux n'empèche pas toujours une teinte jaune de se produire lorsqu'on est parti de moûts colorés.

M. Martinaud préconise, au lieu d'acide sulfureux, le noir animal lavé ; on doit prendre au maximum les 2/3 du moût total, le reste, mélangé à des boues de débourbage, est mélangé à du marc frais et repassé à la presse ; le moût obtenu mélangé à celui provenant du marc frais pressé sera simplement rose. On effectue le barbotage d'air dans un foudre à l'aide d'une pompe ou d'un simple soufflet. Au bout d'un temps variable entre quinze minutes et plusieurs heures, suivant les cépages, le moût a acquis une teinte rose faible. On ajoute alors du noir animal lavé, la dose étant déterminée par la

teinte restante et par la facilité d'oxydation du moût ; elle est rarement inférieure à 30 grammes par hectolitre. L'emploi du noir animal lavé empêche l'oxydation des substances qui pourraient ultérieurement brunir le vin ; en outre, il présente sur les sulfites l'avantage de ne gêner en rien la fermentation : avec les sulfites, il est à craindre, en effet, que la fermentation soit ralentie, ou même que le vin soit muté et reste doux.

Ces procédés sont inoffensifs et semblent donc réaliser la fabrication industrielle du vin blanc avec des raisins rouges ; il n'y a donc plus aucun prétexte à l'utilisation d'agents chimiques toxiques comme le permanganate de potasse, et c'est à bon droit qu'on qualifierait de fraudé un tel vin traité par de telles substances.

Un point nous frappe, cependant, dans les procédés que nous venons d'exposer : ils sont tous basés sur l'intervention de l'oxydase, laquelle existe, naturellement, dans la pulpe des raisins ; mais il est entièrement vraisemblable que les quantités d'oxydase dépendent d'un grand nombre de circonstances, cépage, climat, année, degré de maturation ; en outre, M. Martinaud lui-même a montré que certains cépages présentaient une grande résistance à la décoloration. Il semble donc que l'on aurait avantage à renforcer l'oxydase naturelle, de façon à faciliter la décoloration, et le moyen nous est fourni très simplement par les expériences de M. Laborde sur l'oxydase du Botrytis. Le Botrytis cinerea est une espèce bien connue, et sa culture ne présente aucune difficulté. Il serait donc très aisé de préparer un liquide contenant l'oxydase du Botrytis et de l'ajouter, en quantité convenable, aux moûts à traiter, l'addition étant réglée suivant la facilité d'oxydation du cépage. Cet adjuvant permettrait l'utilisation d'un plus grand nombre de cépages ; on pourrait traiter une proportion plus considérable de la vendange et opérer, chose importante, dans des conditions toujours identiques.

Mode d'action du charbon dans l'épuration des alcools.

Par **M. Gladenapp.**

(*Zeitsch. für Spiritus Ind.*, 1898, 284).

Quoique le charbon soit employé depuis longtemps pour l'épuration des alcools, on ne connait rien sur la façon dont s'effectue cette épuration. Mærcker, dans sa dernière édition, admet qu'elle a lieu d'une façon purement physique, et réfute l'hypothèse d'une action chimique par l'oxygène, par ce seul argument peu scientifique que si l'oxygène intervenait chimiquement, il se formerait de l'aldéhyde et, par conséquent, il n'y aurait pas d'épuration.

Le charbon de bois peut être considéré comme un agrégat de cellules carbonisées, dont la substance est devenue très poreuse. Les parois cellulaires calcinées présentent des canalicules parallèles, répondant aux canaux remplis d'air du bois sec. Dans ces pores, les gaz et les vapeurs se condensent, et d'autant plus, en général, que leur point de liquéfaction est moins bas. D'après cela, le charbon de bois condense plus de vapeur d'eau que d'air, et on peut, cependant, admettre qu'il retient plus d'oxygène que d'azote, le point critique de ce dernier étant nettement inférieur à celui de l'oxygène.

En pratique, on attache une importance particulière à ce que le charbon destiné à la filtration soit aussi léger que possible, la quantité de carbone étant, en réalité, diminuée par rapport à celle du gaz ; ainsi, dans les usines du Monopole russe, on exige que 1 vedro (12,3 lit.) de charbon pèse au plus 4,5 livres (1,84 kil.), la densité apparente étant ainsi de 0,15. Cette condition ne peut être réalisée que par les charbons venant de bois très poreux comme le tilleul ou le saule, et encore faut-il que le charbon soit refroidi en vase clos pour empêcher une absorption d'eau qui augmenterait le poids de l'unité de volume. En outre, comme le charbon ne doit pas colorer l'alcool même bouillant, il faut soumettre à une calcination spéciale celui qui sort des cornues, pour éliminer toute trace de goudrons.

Au point de vue de l'action épurante, il n'y a à considérer que le charbon même et les gaz contenus dans les pores. La matière carbonisée ne peut agir que par voie physique, en retenant mécaniquement les particules de fusel, auxquelles elle offre une grande surface. A ce point de vue, l'action épurante serait d'autant plus grande que la proportion de charbon serait plus forte, c'est-à-dire qu'il y aurait moins de pores et que la matière serait plus dense. D'autre part, on peut constater qu'il se forme, par filtration, une quantité tout à faft infime d'aldéhyde ; mais il y a d'autres actions que j'ai pu étudier et qui montrent la supériorité des charbons poreux, comme la pratique l'a déjà constaté.

Un autre argument milite encore en faveur d'une action chimique plutôt que physique : quand on veut produire une action décolorante, le noir animal en grains donne des résultats bien meilleurs que le charbon de bois; or, le noir animal présente, à poids égal, une surface plus grande. Au contraire, pour l'épuration des alcools, il est inférieur au charbon de bois.

Si l'action du charbon se bornait à faciliter l'effet des rectificateurs, on pourrait facilement le supprimer, car les appareils modernes de rectification peuvent travailler parfaitement des flegmes beaucoup plus impurs que ceux traités d'abord au charbon ; en outre, l'expérience prouve que l'alcool rectifié, filtré sur charbon, s'améliore encore, et, cependant, il ne contient plus de fusel. On peut donc, pour ces diverses raisons, supposer que la filtration de l'alcool sur charbon produit une action chimique.

Si l'épuration avait lieu par absorption simple du fusel, on devrait constater :

1° Une diminution du fusel avec filtration ;

2° En distillant le charbon épuisé, ou en le traitant par de l'alcool pur, on devrait obtenir un liquide riche en fusel.

D'un autre côté, l'action chimique se manifeste d'abord par une formation d'aldéhyde, mais il n'est

pas démontré que l'oxydation ne puisse aller jusqu'aux acides gras, et qu'en conséquence une création d'éthers soit impossible. Il faut donc doser, avant et après filtration, les aldéhydes, les acides libres et les acides existant dans les éthers. Enfin, il est possible que les alcools secondaires, l'isobutylique, par exemple, soient changés en cétones et celles-ci en acides appartenant à des séries moins élevées, mais pouvant également fournir des éthers. Comme les éthers forment au moins une partie importante du bouquet, les modifications de ces substances, comme quantité et comme qualité, ne sont pas à négliger.

Méthodes d'analyse employées. — 1° Le fusel a été examiné par la méthode de Röse, avec les précautions indiquées par l'auteur, dans *Zeitsch für angew. Chemie*, 1895, p. 657 ;

2° On a titré les acides libres avec une solution de soude 1/20 normale et on représente par *a* la quantité de ces acides ;

3° Pour les éthers, on chauffe 100 centimètres cubes d'alcool à 30 °/₀ avec 5 centimètres cubes de soude faible pendant une demi-heure au réfrigérant ascendant. On distille l'alcool et on acidule le résidu ; on distille les acides gras et on les titre à la soude. Du nombre trouvé, il faut retrancher l'acidité libre ;

4° Les aldéhydes sont titrés colorimétriquement le avec bisulfite de rosamiline (*Zeits. für analyt. Chemie*, 1892, p. 585). Ce réactif est aussi coloré par les alcools méthylique et éthylique, mais très lentement et le dosage des aldéhydes n'est pas influencé.

Les essais ont porté sur divers alcools ; les uns ont été filtrés en petites quantités au laboratoire, les autres prélevés aux batteries filtrantes d'une usine, enfin, quelques échantillons proviennent de la distillation de charbons épuisés.

I. *Première série.* — On a employé des alcools purs, auxquels on a ajouté des quantités connues des divers constituants du fusel, environ 40 °/₀ alcool et 0,1 °/₀ alcool isobutylique, amylique ou acétaldéhyde, ou 0,05 °/₀ en volume d'alcool propylique normal. On a soumis à la filtration l'alcool pur. Pour chaque alcool, on employait du charbon neuf, de très bonne qualité, en fragments de la grosseur d'une noix. La filtration est à peu près aussi lente qu'en pratique, c'est-à-dire qu'opérée de bas en haut, elle dure quatre à cinq jours.

Numéros	Espèce	Alcool °/₀	Fusel en amylique	Accroissement de fusel °/₀ alcool	Acide libre °/₀ alcool	Acide d'éther °/₀ alcool	Aldéhyde °/₀ alcool
1*a*	Alcool pur non filtré	40,01	0	0	0,33	0	0,0025
1*b*	» filtré	37,48	0,151	0,404	1,20	2,20	»
2*a*	Alcool avec 0,1 °/₀ alcool isobutylique non filtré	40,27	0,066	0,163	0,17	1,02	»
2*b*	» » » filtré	37,76	0,279	0,740	1,33	2,50	»
3*a*	Alcool avec 0,1 °/₀ alcool amylique non filtré	40,47	0,095	0,235	0,33	0,66	»
3*b*	» » » filtré	38,22	0,225	0,588	0,08	3,67	»
4*a*	Alcool avec 0,05 °/₀ alcool propylique non filtré	40,12	0,009	0,022	0,33	0,99	»
4*b*	» » » filtré	37,90	0,169	0,446	0,66	3,70	»
5*a*	Alcool avec 0,1 °/₀ acétaldéhyde non filtré	40,20	0	0	»	»	»
5*b*	» » » filtré	37,62	0,181	0,480	1,00	3,00	»

Ce tableau montre que non seulement le charbon n'absorbe pas de fusel, mais qu'au contraire il en fait. Un alcool pur contient du fusel après filtration, et devient, à ce point de vue, comparable aux flegmes (0,4 à 0,5 °/₀ fusel). Cela prouve que la filtration provoque la formation de substances solubles dans le chloroforme, et comptées comme fusel dans la méthode Röse. En revanche, au point de vue du goût et du bouquet, il y a amélioration certaine. Voilà donc un alcool filtré qui, chimiquement, est plus mauvais qu'avant filtration, et qui, au point de vue commercial, est amélioré sensiblement.

Cette amélioration semble être due, en partie du moins, à l'accroissement considérable de la quantité d'éthers. Comme l'augmentation de l'acidité libre n'y correspond pas, il faut admettre que les carbonates alcalins du charbon ont absorbé une partie des acides libres.

La comparaison de 1*a* et 1*b* montre que l'alcool éthylique subit une forte oxydation à l'état d'acides, qui forment ensuite des éthers ; mais les essais 2 et 4 prouvent aussi que les alcools étrangers donnent lieu à une transformation du même genre.

Nous allons voir qu'une partie au moins des produits d'oxydation est retenue par le charbon, et que l'accroissement d'acide combiné observé dans l'alcool filtré ne représente qu'une fraction de l'oxydation opérée dans le filtre, et cela au moyen de l'alcool extrait d'un filtre épuisé.

II. *Deuxième série.* — On a opéré à l'usine Bonaventure de Riga ; elle possède une batterie de six filtres, chacun a 81 centimètres de diamètre, 4, 65m. de hauteur et reçoit 287 kilogrammes de charbon de bois. Quand la batterie a filtré 600 vedros, soit 74 hectolitres, on retire le premier filtre, on chasse l'alcool, régénère le charbon et remet le filtre en service comme sixième, et ainsi de suite. On renouvelle le charbon après avoir filtré 440 hectolitres. L'échantillon 1 est de l'alcool brut dont 400 hectolitres ont traversé le filtre avant son épuisement.

Le n° 2 est aussi de l'alcool brut, dont 37 hectolitres seulement ont passé dans le filtre avant que celui-ci soit régénéré. N° 3 est de l'alcool filtré pris au dernier filtre immédiatement avant son remplacement, N° 4, le premier filtrat d'un filtre neuf, N° 5, alcool resté dans le filtre, immédiatement avant son remplacement. Nᵒˢ 6 à 10, des fractions retirées par distillation dans un courant de vapeur d'eau d'un

filtre épuisé. Enfin, n° 11 est un échantillon moyen composé avec 1 volume des échantillons 6 à 9 et 2 volumes du n° 10.

Dans cette série, les résultats concordent avec ceux de la précédente, seulement l'action épurante du charbon paraît un peu moindre, elle augmente dès qu'on introduit du charbon neuf, et on voit alors les éthers, les aldéhydes, et le fusel apparent s'accroître, tandis que l'acidité libre diminue, à cause des carbonates alcalins du charbon.

DEUXIÈME SÉRIE

Nos	Espèce	Alcool $^0/_0$	Fusel $^0/_0$	Acide libre $^0/_0$ alcool	Acide combiné $^0/_0$ alcool	Aldéhyde $^0/_0$ alcool
1	Alcool I non filtré	43,44	0,53	3,45	0	0,0046
2	» II »	50,87	0,46	2,35	2,26	0,0151
3	Alcool filtré avant changement du filtre. .	42,67	0,55	3,35	1,64	0,0047
4	» après » . .	42,40	0,63	0,94	2,10	0,0062
5	Alcool du filtre retiré	44,30	0,64	2,93	1,80	0,0253
6	Alcool distillé du filtre. 1-17 vedros . . .	23,68	0,67	1,39	25,30	0,0988
7	Fraction II. 18- 34 vedros.	27,49	0,56	1,09	16,80	0,0484
8	» III. 35- 51 »	19,49	0,48	1,54	11,60	0,0467
9	» IV. 52- 68 »	21,99	0,49	1,82	6,50	0,0300
10	» V. 69-108 »	7,92	0,69	2,53	9,12	0,0480
11	Echantillon moyen 6-10 vedros	18,14	0,61	1,75	13,96	0,0512

La comparaison des échantillons 6-11, provenant de la distillation du charbon épuisé, avec les flegmes, est instructive au point de vue de l'action absorbante du charbon. On voit que la moyenne de l'alcool retiré du charbon contient une quantité d'acide combiné sept fois plus forte et d'aldéhyde trois fois plus grande que l'alcool brut. Le pouvoir absorbant du filtre vis-à-vis des éthers et des aldéhydes est donc loin d'être négligeable. On peut, d'ailleurs, évaluer ce pouvoir en comparant les quantités totales d'aldéhyde passées dans le filtrat et extraites du charbon.

400 hectolitres de l'alcool I contiennent	800	centimètres cubes aldéhyde
37 » II »	272	» »
Alcool initial contient.	1072	» »

D'après la composition de l'échantillon moyen, n° 11, on peut admettre que chaque filtre retenait 123 centimètres cubes aldéhyde, soit pour les six, 738 centimètres cubes, c'est-à-dire que le charbon a retenu 69 $^0/_0$ de l'aldéhyde contenue dans l'alcool brut. Mais l'action chimique en a créé à peu près autant. En effet, l'échantillon 3 nous montre qu'avant de changer de filtre, l'alcool filtré contenait 0,0047 aldéhyde $^0/_0$ alcool, et le n° 4, qu'après le changement, il y en avait 0,0062, donc, en moyenne, $\frac{0{,}0047 + 0{,}0062}{2} = 0{,}0055$ $^0/_0$ alcool absolu.

440 hectolitres filtrés contiennent donc.	1045	centimètres cubes aldéhyde
Le filtre a retenu 6 × 123	738	» »
Total.	1783	» »

Comme l'alcool brut en contenait 1072, il a été formé par oxydation 711 centimètres cubes, soit 66 $^0/_0$ de la quantité d'aldéhyde introduite.

Ceci ne représente qu'une fraction de l'oxydation, puisqu'une partie des aldéhydes aisément oxydables a été changée en acides qui ont, à leur tour, formé des éthers. Nous ne retrouvons qu'une partie de ces acides dans les éthers, le reste ayant été absorbé par les carbonates alcalins du charbon. Il en résulte qu'il faut attacher de l'importance à la quantité de cendres du charbon, et donner la préférence à celui qui en contient le moins.

Par un calcul analogue à celui fait pour les aldéhydes, et en se servant des échantillons 1, 3 et 4, on constate que la quantité totale d'éthers formés, évaluée en acétate d'éthyle, représente 0,028 cc $^0/_0$ alcool, dont 64 $^0/_0$ passent dans l'alcool filtré et 36 $^0/_0$ sont retenus par le charbon.

Enfin, en ce qui concerne l'absorption pour le fusel de l'alcool brut, on peut la calculer, approximativement, d'après les échantillons 1, 2 et 11. Il faudrait, pour être exact, tenir compte des éthers et des aldéhydes qui exercent une influence sur l'accroissement apparent de fusel par la méthode de Röse.

L'alcool brut, 440 hectos, contient au total, 100,89 lit. de fusel. Les 108 vedros d'alcool, retiré d'un filtre par distillation, contiennent au total 1,46 lit. de fusel, dont il faut retrancher le fusel normal de l'alcool n° 2, passé à la fin ; restent donc 0,35 fusel et pour les six filtres 2,70 litres.

Le charbon a donc retenu 2,67 $^0/_0$ du fusel, et cette quantité tombe à 1,07 $^0/_0$ si l'on retranche le fusel de l'alcool n° 1.

Ces nombres montrent que l'action exercée par le charbon sur le fusel est négligeable, tandis que jusqu'ici on admettait qu'elle était la seule à considérer.

III. *Troisième série.* — Elle porte sur les produits de l'usine Balk, également à Riga : les filtres sont au nombre de quatre, contenance 1 360 litres, et chacun reçoit 295 kilogrammes de charbon. Le débit est de 12 à 13 hectolitres par 24 heures et on renouvelle le charbon après avoir traité environ 150 hectolitres. On a étudié, dans cette série, les produits fournis par les divers filtres et le liquide extrait par istillation du charbon épuisé comme dans la deuxième série.

d

TROISIÈME SÉRIE

Nos	Espèce	$^0/_0$ alcool	Fusel $^0/_0$ alcool	Acide libre $^0/_0$ alcool	Acide des éthers	Aldéhyde
1	Alcool brut non filtré	41,48	0,52	1,80	5,90	0,0038
2	Alcool du filtre 1 épuisé	42,23	0,70	3,31	7,34	0,0194
3	» 2 »	41,11	0,61	2,92	5,11	0,0058
4	» 3 »	41,21	0,60	1,94	5,82	0,0050
5	» 4 »	41,32	0,58	2,91	3,39	0,0046
6	Alcool retiré du charbon. 10 vedros	53,01	0,97	1,89	21,51	0,1000
7	» fraciion II. 10 »	60,79	0,64	0,33	6,25	0,0700
8	» » III. 10 »	60,12	0,60	0,69	4,36	0,0350
9	» » IV. 20 »	4,12	1,11	4,85	9,70	0,2093
10	Moyenne de 6-10. 50 vedros	36.45	0,75	0,97	8,49	0,0936
11	Alcool filtré. Produit final.	41,26	0,57	1,94	2,06	0,0043

L'alcool brut contient beaucoup plus d'éthers que celui des précédentes séries, et l'alcool filtré n'en contient plus que 35 à 36 $^0/_0$ de la quantité primitive. La différence devrait se retrouver dans le liquide provenant de la distillation du charbon épuisé, et comme il y a un gros déficit, il faut en conclure que la distillation dans un courant de vapeur d'eau n'enlève pas au charbon la totalité des éthers, que ceux-ci aient été enlevés à l'alcool brut, ou formés par oxydation. Ce n'est donc pas sans nécessité, qu'après cette distillation, le charbon est calciné en vase clos pour le revivifier. On peut évaluer à peu près cette quantité d'éthers retenue après distillation.

160 hectolitres d'alcool brut contenaient . . . . 3705 centimètres cubes d'éthers
160 » filtré . . . . 1319 »

Reste donc absorbé par le charbon . . . . 2386 »
Le liquide distillé donne. . . . . 104 »
Le charbon garde après distillation . . . . 2202 »
C'est-à-dire en $^0/_0$ de l'éther introduit.
35,4 dans l'alcool filtré 5 $^0/_0$ extraits du charbon 59,4 $_0/^0$ retenus définitivement

La quantité d'aldéhyde formée se calcule de la même façon. D'après les échantilons 11 et 10, elle s'élève à 240 centimètrescubes, c'est-à-dire que le charbon a conservé 83 $^0/_0$ de l'aldéhyde initiale, et qu'il a formé 95,2 $^0/_0$ de celle-ci pendant la filtration, au lieu de 66 $^0/_0$ dans l'autre usine (Deuxième série).

L'accumulation d'aldéhydes, éthers et acides libres dans le n° 2, pris dans le premier filtre avant sa distillation, est à remarquer; il semble en résulter que le pouvoir oxydant du charbon décroît moins vite que son pouvoir absorbant. Les produits d'oxydation créés dans ce premier filtre sont en partie absorbés par les suivants, mais l'alcool filtré contient toujours une quantité de produits assimilés au fusel légèrement supérieure à celle de l'alcool brut.

L'analyse ci-dessous d'un certain nombre d'échantillons d'alcools industriels avant et après filtration à l'usine donne des résultats du même genre :

Numéros	Espèce	Alcool $^0/_0$	Fusel $^0/_0$	Aldéhyde $^0/_0$ alcool
1*a*	Michelson non filtré	39,94	0,54	0,024
1*b*	» filtré	40,27	0,62	0,010
2*a*	Paulsgnade non filtré	39,61	0,456	0,013
2*b*	» filtré	40,67	0,478	0,015
3*a*	Alt-Autz non filtré	39,61	0,39	traces
3*b*	» filtré	40,20	0,66	0,004
4*a*	Balk non filtré	40,79	0,55	traces
4*b*	» filtré	41,63	0,47	0,008

Dans tous ces échantillons, sauf le premier contenant une quantité déjà notable d'aldéhyde, il y a un petit accroissement de cette substance après filtration, mais il est très faible, et l'augmentation des éthers compense plus que largement cette défectuosité de la filtration sur charbon.

On a analysé, enfin, les divers fractionnements du liquide obtenu en traitant le charbon par la vapeur d'eau.

Numéros	Alcool $^0/_0$	Fusel $^0/_0$ alcool	Acidité libre $^0/_0$	Acidité des éthers $^0/_0$ alcool
1	78,44	0,53	0,67	9,00
2	83,94	0,54	0,50	14,50
3	79,57	0,63	0,76	5,56
4	50,47	0,56	1,00	5,66
5	31,23	0,47	1,60	3,50
6	10,38	0,64	2,10	9,0r
7	3,28	0,85	13,16	39,48
8	2,04	0,91	20,50	»
9	1,26	1,27	»	»
10	0,93	1,43	»	»

On retrouve ici les mêmes périodes que dans la rectification de l'alcool, tête et queue, la tête contenant beaucoup d'éthers et d'aldéhyde, la queue beaucoup de fusel, ou de corps comptés comme tels. Il semble recommandable, à cause de la richesse de ce produit en éthers, de le rectifier seul, plutôt que de le remélanger à l'alcool brut.

Les résultats obtenus dans cette étude sont incomplets, parce que les substances retenues par le charbon, même après l'action de la vapeur d'eau, restent inconnues comme qualité et comme quantité.

On arrive donc sous cette réserve aux conclusions suivantes :

1° L'action du charbon est surtout chimique et transforme en aldéhydes, cétones et acides une partie de l'alcool éthylique et des alcools qui s'y trouvent mélangés. Ces acides forment des éthers qui expliquent l'amélioration causée par la filtration ;

2° La filtration ne forme qu'une quantité d'aldéhydes tout à fait insignifiante lorsque l'alcool brut contient peu de ces produits ; elle en retient une partie pour les alcools riches en aldéhydes ;

3° L'alcool récupéré des charbons épuisés contient plus d'éthers et d'aldéhydes que l'alcool brut, mais la dose de fusel est sensiblement la même ;

4° Le charbon n'absorbe qu'une très faible quantité du fusel, tandis qu'il retient une forte dose des éthers et aldéhydes formés par son action oxydante ;

5° L'amélioration provoquée par la filtration ne porte pas sur le fusel, mais sur un changement de goût et de bouquet dû à la production d'éthers ;

6° Il est nuisible de traiter le charbon à la vapeur avant de l'employer, parce qu'on lui enlève ainsi les gaz qui causent l'action chimique ; il serait à recommander, au contraire, après chaque régénération, de faire passer sur le charbon un courant d'air sec ;

7° Les actions oxydantes devant être plus énergiques à température élevée, il y aurait lieu d'essayer la filtration de l'alcool chaud ;

8° L'analyse chimique ne donne aucun renseignement sur l'action réelle du charbon. On ne peut s'en rapporter qu'à l'odeur et au goût ;

9° La simple rectification, si parfaite qu'elle soit, ne peut donner d'alcools doués de bouquets, puisqu'elle élimine les éthers.

La diastase. — Préparation, nature, dosage.

Par **MM. Sykes et Hussey.**

(*J. of. the fed. Inst. of Brew.*, 1898, 527).

L'agent saccharifiant du malt a été isolé, pour la première fois, à l'état très impur par Payen et Persoz, en 1833. O'Sullivan a donné, bien plus tard, le premier procédé pratique pour l'obtention de la diastase. On couvre du malt en fine farine avec de l'eau, et après oxydation, on abandonne au repos pendant trois ou quatre heures, on filtre, extrait le plus possible de liquide par pression de la masse, et on filtre. A ce liquide clair, on ajoute de l'alcool de densité 0,83, tant qu'un précipité se produit, mais en s'arrêtant dès que le liquide surnageant devient trouble. Le précipité est lavé à l'alcool (d = 0,86 à 0,88), puis à l'alcool absolu, pressé, et, enfin, séché dans le vide sur l'acide sulfurique.

Lintner extrait le malt par l'alcool à 20 %, ce qui rend insoluble une certaine quantité de matières inertes solubles dans l'eau, puis le liquide est traité par deux fois et demie son volume d'alcool, le précipité séparé est broyé dans un mortier avec un mélange d'alcool et d'éther, lavé à l'alcool absolu, enfin séché dans le vide.

La composition du produit obtenu par Lintner, plus actif que les autres préparations, est la suivante, comparée à celle de l'albumine végétale :

	Carbone	Hydrogène	Azote	Oxygène	Soufre
Diastase	46,46	7,35	10,41	34,66	1,12
Albumine végétale . . .	53,02	6,84	16,80	22,06	1,28

De ces différences, Lintner conclut que la diastase ne saurait être une substance protéique.

Osborne trouva que la diastase était précipitable par le sulfate d'ammoniaque. Le précipité ainsi obtenu, dissous dans l'eau, est placé dans un vase poreux et dialysé dans l'alcool de densité 0,84.

Après 48 heures, on recueille sur filtre le précipité formé à l'intérieur du dialyseur (n° 1), puis on continue la dialyse du liquide filtré en employant de l'alcool de plus en plus fort. On a ainsi une série de précipités 1, 2, 3, 4. Le précipité 4 a un pouvoir saccharifiant de 600, c'est-à-dire six fois plus fort que le produit de Lintner. Il contient pour cent :

Carbone = 52,50 Hydrogène = 6,72 Azote = 16,10 Oyxgène = 22,78 Soufre = 1,90

La solution de cette diastase donne les réactions des matières protéiques, se trouble à 38° et forme un coagulum à 55°, exactement à la même température que l'albumine végétale extraite, par Osbone, de la farine du riz, de l'orge et du malt. La proportion de matière coagulable dans la diastase d'Osborne est de 53 %. Toute tentative pour purifier la substance conduit a une diminution du pouvoir diastasique.

Tout récemment, Wroblewski (*Berichte*, 1897, 30, p. 2289) a fait des recherches sur la constitution de la diastase. Il emploie du malt en fine farine, qu'on traite par de l'alcool à 68 %, lequel ne dissout pas la diastase. Le liquide est enlevé, et le résidu pressé est traité par l'alcool à 45 %, 2 parties d'alcool pour une de malt. L'extrait est additionné d'alcool absolu jusqu'à ce que son degré alcoolique devienne 70 % ; le précipité est dissous dans l'alcool à 45 %, reprécipité par l'alcool fort, puis dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, et cette solution saturée de sulfate de magnésie. Il se forme un pré-

cipité qu'on dissout dans l'eau, dialyse jusqu'à disparition de toute trace de magnésie, et, enfin, on précipite par l'alcool et l'éther.

On obtient ainsi une poudre blanche, présentant les réactions des matières protéiques, sauf celle du biuret, elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais après ébullition avec HCl, on a un coagulum de matière protéique et le liquide réduit le Fehling. L'analyse élémentaire ne donne pas de résultats concordants, le taux d'azote variant de 4 à 8 %. Wroblewski a constaté ultérieurement que ce phénomène était dû à la présence d'un pentosane, l'arabane, lequel ne possède, naturellement, aucun pouvoir saccharifiant. D'autre part, en étudiant les produits de décomposition de la diastase, Wroblewski conclut à son identité avec un mélange de substances protéiques.

Seyffert (*Deut. für Ges. Brauwesen*, 1898) a étudié également la préparation de la diastase, et la déperdition d'énergie saccharifiante qui résulte des réactifs employés à la précipitation, et il conseille une solution d'acétate de plomb à 1 % comme l'agent le moins destructeur pour l'infusion de malt. Or, même avec cette méthode, la diastase obtenue ne représente que 70 % de l'énergie saccharifiante du malt primitif. Le tableau suivant est, d'ailleurs, instructif.

Agent d'extraction	Perte de pouvoir diastasique
Alcool à 20 %	58,3 %
Acétate de plomb à 1,5 %	29,3 »
» 3 %	35,3 »

Enfin, en reprécipitant par l'alcool une préparation de diastase, la perte de pouvoir diastasique est de près de 50 %. Il semble donc que la diastase se comporte comme les autres substances protéiques qui deviennent insolubles au contact de l'alcool.

En 1895, l'un de nous et Mitchell trouvèrent qu'en saturant une infusion de malt par du sulfate de magnésie ou d'ammoniaque, recueillant ce précipité filtré, le lavant avec une solution du même sel et le redissolvant dans l'eau, de façon à obtenir le même volume que l'infusion de malt primitive, cette dissolution avait le même pouvoir diastasique que l'infusion de malt d'où l'on était parti. La précipitation par les sels ne modifierait donc pas le pouvoir saccharifiant de la diastase, et la destruction observée par Seyffert serait due au traitement par l'alcool.

Les auteurs ont essayé de préparer de la diastase par l'action des solutions salines et sans employer d'alcool, mais le sulfate de soude n'a pas réussi et le sulfate de magnésie conduit à une déperdition énorme.

En appliquant cette méthode à l'orge, les auteurs ont réussi à obtenir une préparation douée de pouvoir saccharifiant, 400 grammes d'orge moulue sont infusés 24 heures dans 800 centimètres cubes d'eau, et l'infusion filtrée est saturée par du sulfate d'ammoniaque. Le précipité qui se forme est filtré, dissous dans très peu d'eau et dialysé jusqu'à élimination de l'ammoniaque.

Le pouvoir diastasique de la solution est considérable, mais il s'affaiblit quand on précipite par l'alcool.

On a cherché s'il était possible d'isoler la diastase par saturation fractionnée au moyen de sulfate d'ammoniaque ou de magnésie. Lorsqu'on chauffe la solution diastasique à une certaine température, il se forme un coagulum et l'énergie saccharifiante diminue sensiblement. En chauffant à une température plus élevée, le précipité est plus abondant et l'action diastasique est encore affaiblie. Enfin à un degré encore plus haut, il n'y a plus qu'une action liquéfiante. Il semble donc que cette diastase soit encore un mélange de substances et non un individu unique.

En employant le sulfate d'ammoniaque pour des précipitations fractionnées dans l'infusion de malt, on a des précipités partiels ayant tous les mêmes propriétés. Le second précipité paraît le plus actif.

Le sel de Seignette et l'hyposulfite de soude précipitent une diastase active.

D'autre part, en faisant réagir à 65° une solution de diastase précipitée par le sulfate de magnésie sur une solution de saccharose, on constate au bout d'une heure la présence de sucre réducteur en quantité notable ; le traitement par les sels précipite donc aussi l'invertase du malt.

Les auteurs exposent ensuite longuement la méthode connue de Lintner, pour la détermination du pouvoir diastasique, et la modification proposée par Sykes.

Sur certains principes de la canne à sucre.

Par **M. Raciborski**.

(*Sugar Cane*, 1898, p. 474).

Quand on coupe longitudinalement une canne à sucre, on constate que la section, au contact de l'air, brunit rapidement, comme cela arrive, d'ailleurs, pour beaucoup d'autres plantes. M. Bertrand a montré le premier, que ce phénomène était dû à des oxydases, servant d'intermédiaire à l'action oxydante de l'air. On connaît la laccase de l'arbre à laque, la tyrosinase de la betterave. La teinture alcoolique de gaïac peut être employée comme réactif des oxydases, ces substances la colorant en bleu.

Ce réactif peut donner des indications sur la localisation de l'oxydase de la canne ; on constate que la coloration est la plus intense dans les jeunes plants, dans les feuilles et les joints. Dans les plantes adultes, la réaction diminue à mesure que la plante vieillit, et elle est faiblement perceptible seulement à la naissance des racines et aux bourgeons des nœuds inférieurs. En traitant par le réactif une section transverse faite à un internœud, le parenchyme se teinte en bleu foncé, et sur ce fond coloré les vaisseaux fibro-vasculaires se détachent incolores.

Le jus de la canne entraîne l'oxydase, car il se colore par le réactif au gaïac ; la substance est détruite à 60° et précipitée par l'alcool, mais ce précipité n'agit plus sur la teinture de gaïac, preuve que l'oxydase a été détruite, et les tiges de cannes conservées dans l'alcool perdent également leur oxydase. On ne peut faire réapparaître la coloration, même en ajoutant un peu de sulfate de cuivre, substance qui.

autrement, renforce l'intensité de la réaction, mais le jus de cannes, traité par ce réactif avec un peu d'eau oxygénée, donne la teinte bleue, même s'il est chauffé à 90°, et elle ne disparait qu'à 95°.

L'auteur propose de donner à l'oxydase de la canne résistant à 60° le nom de *leptomine*.

Le jus de cannes chauffé jusqu'à réaction faiblement alcaline, contient encore la leptomine et celle-ci n'est pas détruite par l'ammoniaque diluée ; elle disparaît lorsque le jus est chauffé. Pour la clarification et l'évaporation, il y a lieu d'éluder l'influence qu'elle peut exercer, soit elle-même, soit ses produits de décomposition sur la coloration des jus.

En précipitant le jus de cannes par l'alcool, redissolvant et précipitant à nouveau, on obtient la leptomine à l'état de poudre blanc-grisâtre, se colorant en bleu par le gaïac en présence d'eau oxygénée.

Pour déterminer la localisation de la leptomine, il faut d'abord détruire l'oxydase : pour cela, on chauffe à 60° ou on plonge dans l'alcool des fragments de cannes, le traitement à l'alcool étant préférable, mais devant être continué longtemps ; après avoir constaté que l'oxydase est détruite, c'est-à-dire que la canne ne se colore plus par la teinture de gaïac seule, on emploie cette teinture mélangée avec un peu d'eau oxygénée, et la répartition de la leptomine est tout à fait différente de celle de l'oxydase. En effet, les vaisseaux fibro-vasculaires se détachent fortement colorés sur le fond incolore ou faiblement teinté du parenchyme, les nœuds sont plus colorés que les internœuds, et les vieilles cannes réagissent aussi activement que les jeunes ; enfin, les racines sont plus fortement teintées que les joints parenchimateux plus élevés.

Les vaisseaux conduisant la sève et les cellules sont les parties les plus riches en leptomine.

En fait de propriétés de la leptomine, on constate que les sulfates de fer et de cuivre donnent une réaction avec le gaïac oxygéné, à peu près comme la méthylamine, mais faiblement ; l'infusion de malt réagit, au contraire, énergiquement suivant l'expérience connue de Schönbein, comme caractère du peroxyde d'hydrogène. A ce sujet, il n'est pas inutile de faire remarquer que la diastase pure ne réagit pas sur la teinture de gaïac oxygénée, et que cette action a lieu, au contraire avec la leptomine.

D'autres agents que le gaïac oxygéné peuvent être employés pour découvrir la leptomine : l'α-naphtol et l'eau oxygénée prennent, avec cette substance, une teinte violette ; la dyméthyl-paraphénylènediamine, toujours avec l'eau oxygénée, se colore en rouge intense.

Le leptomine se développe dans la canne aussi bien à l'ombre qu'au soleil et existe dans tous les organes de la plante ; peut-être joue-t-elle le même rôle que l'hémoglobine, en servant d'intermédiaire pour les phénomènes d'oxydation.

Influence des méthodes de brassage sur la composition des moûts

Par **MM. Jalowetz et Hubert**.

(*Mittheil. der Œst. V. Stat. für Br. un Malz. Wien.*, VIII, 4.)

Nos connaissances ne sont pas encore assez étendues pour permettre actuellement une étude complète des transformations qui se produisent dans le brassage, soit au point de vue de l'amidon, soit à celui des matières azotées ; aussi, les auteurs sont-ils forcés de limiter leur étude actuelle à celle de l'influence qu'exercent la durée du brassage et les températures sur les hydrates de carbone du moût en qualité et en quantité. On a employé toujours le même malt, la même quantité d'eau et les mêmes concentrations, en opérant par la méthode d'analyse du malt usitée dans les laboratoires, sur 50 grammes de malt et 200 centimètres cubes d'eau, à diverses températures.

Fixons d'abord l'état de nos connaissances, en ce qui concerne le malt : dans un moût, il existe deux groupes d'hydrates de carbone, ceux qui préexistaient dans le malt se sont simplement dissous : ces hydrates de carbone sont, en grande majorité, fermentestibles, et une petite portion, manifestée par le pouvoir réducteur et par le pouvoir rotatoire, résiste seule à une levure énergique.

Le deuxième groupe comprend les hydrates de carbone formés aux dépens de l'amidon, sous l'influence de l'eau, de la température et de ferments diastasiques ; ces corps comprennent du maltose et des dextrines ou maltodextrines non encore certaines. Il y a à considérer évidemment la qualité et la quantité de ces dextrines ; comme les produits de saccharification de l'amidon par la diastase ne sont pas exactement connus, il faut se borner à déterminer les corps, fermentescibles ou non, en considérant les premiers comme maltose et les seconds comme dextrines.

On détermine d'abord l'humidité du malt employé : 50 grammes de malt en farine sont digérés avec 400 centimètres cubes d'eau à 20° pendant une heure, on complète à 450 gr: et on filtre. On détermine la rotation et le pouvoir réducteur, avant et après fermentation, par une levure à haute atténuation.

Ensuite, 50 grammes du malt sont digérés avec 200 centimètres cubes d'eau à une température et pendant un temps déterminés, on fait bouillir, refroidit rapidement, complète à 450 grammes, et on détermine la concentration, la couleur, la polarisation et la réduction du moût avant et après fermentation. L'étude de l'infusion à froid sert seulement à faire les corrections pour avoir les constantes répondant aux produits de saccharification.

Si, par exemple, la déviation du moût rapportée à la matière sèche du malt est, avant fermentation, de 18,24, et celle de l'infusion froide 1,89, la déviation répondant aux produits de saccharification sera :

$$\alpha - \alpha_K = 18,24 - 1,89 = 16,35,$$

De même pour la réduction :

$$Cu - Cu_K = 5,741 - 0,831 = 4,910.$$

Ces deux nombres caractérisent les produits de saccharification dans le cas considéré.
De même, ces produits non fermentés sont caractérisés par :

$$\alpha_1 - \alpha_{1K} = 5{,}754 - 0{,}299 = 5{,}445$$
$$Cu_1 - Cu_{1K} = 0{,}951 - 0{,}496 = 0{,}455$$

et il en résulte pour les fermentescibles les constantes :

$$(\alpha - \alpha_K) - (\alpha_1 - \alpha_{1K}) = 16{,}35 - 5{,}445 = 10{,}905$$
$$(Cu - Cu_K) - (Cu_1 - Cu_{1K}) = 4{,}910 - 0{,}455 = 4{,}555.$$

Si on considère les produits fermentescibles comme du maltose, et les non fermentescibles comme des dextrines, on trouve que, dans le cas présent, 100 grammes de matière sèche du malt ont donné 40,27 gr. de maltose et 13,95 gr. de dextrine.

Il y a, d'ailleurs, une relation entre le nombre de milligrammes de cuivre réduit pour 1° de polarisation, et ce rapport existe aussi bien pour les hydrates de carbone fermentés que pour ceux qui ne le sont pas.

Les résultats des expériences sont consignés dans le tableau suivant :

Nos		Durée	Maltose	Dextrine	Cu/α	Pouv. rot. spécifique	Rendement
1	Salade. Eau à 75° En 10 min. à 75° 10 » 75°	20 min.	38,14	17,63	363	126	75,67
2	Eau à 70° En 10 min. à 70° 10 » 70°	20	40,61	14,17	369	121,3	75,87
3	Eau à 50° En 20 min. à 70° 20 » 70°	40	40,06	15,29	377	121	77,27
4	Eau à 65° En 10 min. à 65° 60 » 65°	70	46,21	8,71	379	115,9	76,82
5	Eau à 20° En 50 min. à 70° 10 » 70°	60	40,21	15,64	385	116,7	77,51
6	Eau à 45° En 15 min. à 55° 60 » 55° 30 » 60° 30 » 70° 20 » 70°	155	41,12	13,09	402	116,9	77,52
7	Eau à 45° En 30 min. à 45° 25 » 70° 10 » 70°	65	39,68	14,07	403	117,2	77,28
8	Eau à 45° En 30 min. à 45° 25 » 70° 60 » 70°	115	40,21	13,74	406	116,7	77,64
9	Eau à 18° En 60 min. à 18° 30 » 40° 15 » 70° 30 » 70°	135	38,04	16,15	424	119,8	77,56
10	Eau à 55° En 10 min. à 55° 50 » 55° 15 » 70° 20 » 70°	95	38,44	14,69	426	116,2	77,16
11	Eau à 45° En 15 min. à 55° 60 » 55° 30 » 60° 30 » 70° 20 » 70°	155	41,85	10,97	437	113,4	78,39
12	Eau à 38° En 85 min. à 55° 30 » 65° 60 » 65° 30 » 70° 20 » 74° 10 » 74°	235	44,86	7,41	448	115,6	78,51

On voit par là que la composition des moûts dépend de la durée de brassage et des températures, et, en général, plus la température est élevée pour un brassage court, plus le rapport entre la réduction et la déviation est petit, et inversement, à haute température, il se forme moins de matière fermentescible qu'à basse température.

L'extrait augmente à basse température et avec un long brassage, la couleur est plus pâle pour les brassages de courte durée, mais la température paraît avoir aussi une action.

Ces résultats ne sont évidemment pas suffisants pour permettre de trancher une question pratique aussi importante que celle du nombre de trempes. Toutefois l'analyse, telle qu'elle a été indiquée, pourra aider à choisir un mode de brassage pour conserver un genre de bière déterminé. On a pu constater au moins dans un cas, que les données fournies par ce mode d'analyse concordaient avec celles que fournit le travail normal à trois trempes : c'est le cas du dernier essai, n° 12. En pratique, salade à froid, rechauffage à 35°, et on met tout l'empâtage en chaudière de la façon suivante :

30 minutes à	35-38° R	30 minutes à	43-46° R
30 »	35-40°	30 »	46-50°
30 »	40°	60 »	50°
30 »	40-43°	30 »	50-56°
30 »	43°		

On ramène la moitié en cuve, le reste passe 20 minutes de 56 à 60° R., puis bout une demi-heure et on ramène en cuve.

Ce rapport du cuivre à la déviation avait été trouvé très considérable au laboratoire, et l'on pouvait compter sur une forte atténuation ; en effet, celle-ci atteignit 81 % avec un taux de dextrine de 0,87 % très inférieur à celui des autres bières pâles, même fortement atténuées.

Recherche de l'alcool dénaturé repurifié dans les liquides alcooliques.

Par **M. Loock.**

(*Zeits. für öffentl. Chem.*, IV, 316).

On sait que la dénaturation de l'alcool destiné aux usages commerciaux s'effectue au moyen d'un mélange de 2 parties d'esprit de bois brut et de 1 partie de bases pyridiques, que l'on ajoute dans la proportion de 3 litres pour 100 litres d'alcool pur.

La renaturation de cet alcool consiste à lui ajouter d'abord de l'acide sulfurique, qui se combine aux bases pyridiques, puis du carbonate de chaux, de magnésie, etc., pour neutraliser l'excès d'acide, enfin à distiller le mélange.

Toutefois, même en appliquant cette méthode, il est impossible d'obtenir un produit absolument exempt de pyridine, et comme l'odeur spéciale de cette dernière, même en petite quantité, se décèle avec la plus grande facilité, l'emploi d'alcools semblablement renaturés est limité à la fabrication de certaines boissons telles que le rhum, dont l'arome masque l'odeur de la pyridine.

Pour rechercher la présence d'alcool renaturé dans les spiritueux, l'auteur fait usage de la propriété que possède la pyridine de former des précipités caractéristiques avec certains sels métalliques tels que le bichlorure de mercure, l'iodure double de mercure et de potassium, les chlorures de zinc, de cadmium, de platine, etc.

On conduit l'essai de la façon suivante :

On traite 10 à 15 litres du spiritueux par l'acide sulfurique et l'on distille la majeure partie de l'alcool. On neutralise alors le résidu par la sonde caustique et l'on distille de nouveau. Si l'échantillon contient de la pyridine, on notera facilement son odeur dans le nouveau produit de la distillation. Pour s'en assurer, ce nouveau distillat est traité par une solution de chlorure de cadmium ou d'iodure double de potassium et de mercure. La formation d'un précipité n'est pas une preuve suffisante de la présence de pyridine, car, dans les mêmes conditions, l'alcool pur donnerait le même résultat.

Lorsque le précipité est complètement déposé, ce qui exige plusieurs jours, on le filtre, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide, et on le chauffe dans un tube à essais fermé au moyen d'un bouchon. Si, en retirant le bouchon, on perçoit nettement l'odeur de pyridine, on peut affirmer que cette base existait dans l'échantillon primitif.

Dans une note plus récente (*Zeits. für. offentl. Chem.*, IV, 389 et *Chem. Centralhalle*, II, 133), M. H. Herzfeld montre qu'un alcool dénaturé peut être complètement débarrassé de pyridine en lui ajoutant 10 à 15 fois la quantité d'acide sulfurique théoriquement nécessaire pour saturer cette base, puis en distillant sans neutralisation préalable.

Pour identifier l'alcool renaturé, l'auteur recommande donc la recherche de l'acétone plutôt que de la pyridine, car l'acétone ne peut être séparé de l'alcool dénaturé par simple distillation, même avec les rectificateurs les plus perfectionnés.

VARIA

De la double réfraction elliptique et de la tétraréfringence du quartz dans le voisinage de l'axe.

Par **G. Quesneville**.
Docteur ès Sciences, Professeur agrégé à l'école supérieure de pharmacie,
Directeur du *Moniteur scientifique*.

[1 volume in-8° de 360 pages avec 88 figures et 4 planches, 1898. Prix : 8 fr. chez Gauthier-Villars et fils, 55, quai des Grands-Augustins].

La Préface et l'Analyse de cet ouvrage donneront aux lecteurs du *Moniteur Scientifique* un aperçu très net des résultats obtenus.

Voici cette préface et cette analyse.

Préface

La théorie de la double réfraction elliptique et de la tétraréfringence du quartz que nous venons de terminer est un travail de longue haleine que nous présentons avec confiance aux personnes qui s'intéressent aux questions d'Optique.

On sait que l'illustre Airy fut le créateur de la double réfraction elliptique du quartz dans le voisinage de l'axe. D'après ce savant, les deux cercles de Fresnel qui prennent naissance suivant l'axe principal, se transforment en ellipses en croix orientées par la section principale du cristal obliquement à l'axe. Plus on s'écarte du centre, plus ces ellipses sont aplaties, et à 23° d'inclinaison des rayons avec l'axe elles le sont tellement d'après les recherches de Jamin, qu'il devient impossible de différencier les rayons elliptiques des rayons ordinaire et extraordinaire polarisés rectilignement.

Telle était la théorie d'Airy qui, par sa simplicité, n'avait pas tardé à être adoptée et qui était enseignée depuis 1831. Elle semblait d'autant plus exacte qu'elle avait permis d'expliquer les diverses courbes que l'on observe dans la lumière convergente, anneaux quadratiques, spirales quadratiques, spirales d'Airy. Aussi, la théorie d'Airy fut-elle suivie des recherches mathématiques de Mac Cullagh qui montra comment l'on devait modifier les équations différentielles de la double réfraction pour retrouver obliquement à l'axe les deux ellipses d'Airy.

Si tout autre eût été la théorie d'Airy, tout autres eussent été les équations différentielles hypothétiques que l'on aurait *a priori* admises pour tâcher de retrouver les résultats auxquels on serait arrivé. Les déductions mathématiques n'ont jamais fait que suivre les recherches expérimentales. Aussi la méthode de Mac Cullagh fut-elle suivie de méthodes analogues développées par Cauchy, Lommel, Ketteler, von Lang, Sarrau, Boussinesq, qui cherchaient, en modifiant leurs hypothèses sur la densité de l'éther, par exemple, à calculer les différences de marche des deux rayons elliptiques d'Airy d'une manière qui se rapprochât le plus des résultats auxquels conduisait l'expérience. Mais dans toutes ces analyses, l'hypothèse d'Airy était la base qui conduisait les auteurs comme Mac Cullagh à adopter des équations différentielles conduisant avant tout à deux seuls rayons elliptiques obliquement à l'axe.

Si l'on tient compte encore de ce fait que les mesures dans la lumière jaune de Jamin et des auteurs qui l'ont suivi semblaient vérifier les différences de marche et le rapport des axes que l'on calculait, jamais une théorie ne paraissait mieux établie que celle d'Airy.

Jamais un plus grand nombre d'auteurs jouissant d'une aussi grande autorité ne s'étaient rencontrés pour conclure dans le même sens.

Aussi, pour arriver à renverser l'ancienne théorie, il fallait non seulement montrer ce qu'elle présentait d'insuffisant, mais encore réussir à en édifier une à l'abri des critiques que nous allons passer en revue.

Lorsque la lumière polarisée rectilignement traverse deux lames de quartz de même épaisseur et de signe contraire dans la lumière convergente, on doit observer des spirales et des cercles qui les coupent. C'est à ce résultat que conduit la théorie d'Airy.

Nous avons osé annoncer pour la première fois que les cercles n'existent pas. L'ensemble de nos expériences et une épreuve photographique agrandie ne laissent aucun doute sur ce point. Si les auteurs qui dans leurs ouvrages on fait appel à la photographie ont publié des photo-gravures montrant les spirales et les cercles d'Airy, c'est qu'ils ont *corrigé* leurs photographies de manière à les faire concorder avec la théorie enseignée depuis cinquante ans. L'existence d'une plage centrale colorée dont la coloration est fonction de l'épaisseur dans le même problème et bien d'autres faits ne pouvaient être expliqués.

La théorie d'Airy reconnue inexacte, comment la modifier ?

Les premiers essais ont paru dans le *Moniteur Scientifique* en 1888, 1889, 1892. Ils nous ont conduit à un résultat très important : la tétraréfringence du quartz. Mais la théorie que nous avons développée à cette époque, si elle peut encore convenir aux cristaux biréfringents comme le spath d'Islande, qui, placés dons un champ magnétique, acquièrent la réfraction elliptique, ne saurait donner la véritable théorie du quartz.

Depuis, en effet, nous avons fait une remarque importante et une observation qui nous ont définitivement conduit à la solution du problème.

Dans toutes les formules d'Airy n'entre nulle part la rotation du plan primitif de polarisation. Il

faut se placer suivant l'axe pour faire sortir des formules cette rotation. Or, si elle existe suivant l'axe, il est inadmissible que tout près de l'axe, alors que les ellipses sont presque des cercles, elle ait disparu.

Jamais les auteurs n'ont songé à cette rotation obliquement à l'axe. C'est elle et non la dispersion qui donne aux anneaux circulaires ou quadratiques leur coloration si vive.

L'expérience suivante le prouve surabondamment.

Que l'on place un quartz d'une certaine épaisseur dans le microscope polarisant, de manière à observer les cercles ou les anneaux quadratiques et la plage centrale colorée. Que l'on vienne maintenant, sans rien changer, à intercaler devant l'analyseur du microscope un quartz *de même épaisseur* et de *signe contraire* au premier. Immédiatement il y a décoloration de la tache centrale et des anneaux, qui deviennent noirs et blancs.

Cette expérience est la meilleure démonstration que l'on pouvait faire de la rotation du plan primitif de polarisation obliquement à l'axe.

Mais alors tout est à changer dans la théorie d'Airy. Les deux ellipses qu'il substitue à l'entrée à la vibratoire incidente rectiligne doivent satisfaire à cette première condition fondamentale d'avoir pour résultante un mouvement vibratoire rectiligne tant qu'elles peuvent être considérées comme superposées, exactement comme les cercles de Fresnel suivant l'axe. Or cette condition n'est satisfaite que par des ellipses tangentes suivant un de leurs axes, parcourues en sens contraire et orientées par le plan primitif de polarisation.

Telles sont les ellipses que nous substituons à l'entrée à celles d'Airy. On peut remarquer que celles d'Airy sont identiques aux nôtres quand le plan primitif de polarisation est parallèle ou perpendiculaire à la section principale du cristal permettant alors de prévoir la rotation du plan primitif de polarisation obliquement à l'axe, mais rotation qu'elles ne comportent plus dans tout autre azimut ; ce qui prouve l'impossibilité où l'on se trouve de continuer à admettre à l'entrée l'existence des deux ellipses d'Airy, car il est inadmissible qu'un milieu présente la rotation du plan primitif de polarisation dans deux azimuts seulement.

Après avoir ainsi introduit dans les calculs cette rotation du plan primitif de polarisation obliquement à l'axe, nous nous sommes naturellement reporté aux anciennes expériences de Jamin qui avaient été données jusqu'ici comme vérifiant complètement la théorie d'Airy. Ce n'est pas un des points les moins importants de ce travail, que nous ayons pu tirer des anciennes expériences de Jamin la preuve manifeste de cette rotation du plan primitif de polarisation obliquement à l'axe.

La méthode du compensateur et celle des anneaux permettaient de mesurer les différences de marche des rayons qui produisent des franges d'interférence, mais ces méthodes ne sauraient dans aucun cas conduire aux différences de marche d'une tout autre nature des rayons circulaires ou elliptiques donnant lieu à la rotation du plan primitif de polarisation. De sorte que les épaisseurs de quartz pendant lesquelles ce phénomène se produisait échappaient nécessairement aux mesures des auteurs. C'est ainsi que Jamin, avec les différentes lumières jaune, verte, indigo, obtenait obliquement à l'axe, pour une incidence de 7°17′, le même coefficient 0,137 pour la différence de marche, alors que suivant l'axe, avec les mêmes lumières, on calcule

(D), 0,120 ; (F), 0,171 ; (G), 0,234.

Or, d'après les auteurs, les nombres obtenus obliquement à l'axe devaient être toujours supérieurs à ceux que l'on a suivant l'axe ; c'est ce qui se vérifie en particulier pour la lumière jaune, avec laquelle Jamin opérait.

On voit pourquoi son attention n'avait pas été appelée sur le phénomène très important que, pour la première fois, nous avons tiré de ces anciennes expériences. La même erreur commise par Jamin se retrouve, jusque dans ces derniers temps, chez les auteurs qui n'avaient pas su faire de distinction entre les anneaux qui se forment dans les cristaux qui possèdent le pouvoir rotatoire et ceux qui ne le possèdent pas. Ils calculaient, en effet, le coefficient de la différence de marche par la formule

$$d = \frac{2N + 1}{2e} \cos r,$$

e étant l'épaisseur totale traversée, au lieu de prendre la formule que nous avons indiquée,

$$d = \frac{2N + 1}{2e'_1} \cos r,$$

$e'_1 < e$ n'étant qu'une portion de l'épaisseur traversée conformément à ce que l'on déduit des expériences de Jamin. Et c'est ainsi que, arbitrairement, N était pris égal à 1 pour le *premier* anneau brillant au lieu d'être pris égal à 0, uniquement parce que le dénominateur étant trop fort, on n'avait que ce seul moyen de trouver pour d une valeur approchée.

Quant à ces anneaux eux-mêmes, il était impossible de les tirer de la formule fondamentale des auteurs, qui est, comme on sait, pour l'image ordinaire quand la section principale est perpendiculaire au plan primitif de polarisation,

$$I_y = \sin^2 (2i_1) \sin^2 \frac{g - d}{2}.$$

« Les courbes isochromatiques étaient alors circulaires, disait-on, car pour $\frac{g - d}{2} = m\varpi$ l'image est nulle ».

Or, en substituant à de la lumière monochromatique de la lumière blanche, la formule ci-dessus devenait

$$I_y = \sin^2(2i_1) \sum \sin^2 \frac{g - d}{2},$$

et les anneaux étaient donnés par la relation

$$\sum \sin^2 \frac{g - d}{2} = 0,$$

d'où

$$I_y = 0.$$

Or I_y n'est pas nul puisque les cercles sont colorés. Donc la relation fondamentale des auteurs $\sum \sin^2 \frac{g - d}{2} = 0$ est fausse. Ce n'est pas un des points les moins intéressants de notre théorie, d'être arrivé à prouver, par la formule des anneaux colorés donnée jusqu'ici, l'impossibilité qu'il y avait d'admettre que la différence de marche due au pouvoir rotatoire puisse intervenir dans la production des franges d'interférence. Et c'était là une des hypothèses fondamentales de tous les expérimentateurs qui croyaient avoir vérifié la théorie d'Airy.

La critique que nous avons faite des recherches mathématiques n'est pas moins instructive. Nous avons montré que les propres formules de Mac Cullagh conduisent à la rotation du plan primitif de polarisation obliquement à l'axe, précisément parce que ses formules correspondaient aux cas particuliers où le plan primitif de polarisation est parallèle ou perpendiculaire à la section principale du cristal. Nous en avons déduit que la différence de marche devait être représentée par la formule

$$d = d' + (d_0)k,$$

k étant le rapport des axes des deux ellipses de l'entrée.

Sous cette forme, on modifie très heureusement l'hypothèse d'Airy représentée par

$$d = d' + d_0,$$

d_0 étant la différence de marche suivant l'axe. Les expériences étaient en désaccord avec cette dernière formule d'Airy et vérifient complètement notre relation, qui n'est qu'une modification de l'hypothèse, exacte en elle-même, d'Airy.

Les théories mathématiques conduisaient au contraire à

$$d^2 = d'^2 + d'_0{}^2.$$

Nous avons montré que, par cette dernière relation, la différence de marche est ainsi exprimée en fonction de la longueur d'onde

(1) $$d = \frac{A}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^3},$$

tandis que notre formule ou celle d'Airy nous donnait

(2) $$d = \frac{A}{\lambda} + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^3}.$$

Or, Lommel ayant prouvé que la différence de marche Δ de deux ondes polarisées circulairement était de la forme

$$\Delta = \frac{a(n^2 - 1)^2}{\lambda^2},$$

la rotation du plan primitif de polarisation obliquement à l'axe étant complètement démontrée, comme nous l'avons vu, la relation (2) est la seule qui puisse représenter la différence de marche dans les recherches mathématiques que l'on voudra faire conformément à l'hypothèse d'Airy lui-même sur l'existence d'un terme additionnel dû au pouvoir rotatoire obliquement à l'axe.

Tel est l'ensemble des critiques que nous avons apportées aux travaux de nos devanciers.

Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur à notre mémoire où nous avons développé complètement ce sujet et sommes arrivé à expliquer tous les résultats que donne l'expérience.

Nous avons eu ainsi l'occasion de montrer les points défectueux des explications dans lesquelles on était obligé d'entrer pour interpréter les expériences dans l'hypothèse d'Airy.

Mais la conséquence la plus importante déduite de notre théorie est qu'elle conduit à la tétraréfringence du quartz qui devient une conséquence forcée de la rotation du plan primitif de polarisation obliquement à l'axe.

Dans la méthode suivie par Airy les ellipses conservaient la même orientation produite par la section principale de l'entrée à la sortie du quartz. Donc le nombre des rayons était le même à l'entrée et à la sortie. Ici, quand la lumière incidente est polarisée rectilignement, c'est-à-dire quand il y a rotation du plan primitif de polarisation obliquement à l'axe, il n'en saurait être de même.

Dans la zone où se produit ce phénomène et pendant sa durée, on doit à chaque instant pouvoir remplacer le nouveau mouvement vibratoire rectiligne par deux mouvements elliptiques en croix. Donc, dès que les deux ellipses cesseront de pouvoir être considérées comme superposées, elles auront à ce moment une orientation différente de celle qu'elles avaient à l'entrée. C'est à cet instant que la section principale interviendra pour transformer chacune d'elles en ellipses orientées par la section principale du cristal. Or, en vertu du principe du parallélogramme des forces, une ellipse ne peut être

transformée en une autre n'ayant pas la même orientation sans que celle-ci soit accompagnée d'une ellipse en croix avec elle. D'où la tétraréfringence.

Bien que les expériences sur ce point soient délicates, il ne saurait y avoir de doute. En effet, nous avons vérifié qu'au sortir d'un prisme on obtient, avec une lame 1/4 d'onde et un analyseur, l'extinction successive des deux rayons séparés si la lumière incidente est circulaire, alors que l'extinction des deux seuls rayons visibles est impossible si la lumière incidente est polarisée rectilignement.

L'expérience est donc d'accord avec ce que l'on conclut de la théorie nouvelle que nous venons de développer.

Analyse de notre mémoire

Les recherches que nous terminons aujourd'hui forment la fin des aperçus dont nous avons entretenu les lecteurs du *Moniteur Scientifique* depuis plusieurs années.

La nouvelle théorie que nous avons voulu donner de la double réfraction elliptique et de la tétraréfringence du quartz ne pouvait acquérir la forme définitive que nous lui donnons aujourd'hui qu'autant que nos recherches expérimentales auraient été complètement terminées.

Ainsi, quand nous avons eu l'idée que les deux propriétés du quartz, la biréfringence homoédrique, qui existe seule à la périphérie, et la double réfraction circulaire, que l'on observe seule suivant l'axe, devaient se retrouver toutes les deux du centre à la périphérie et être caractérisées par quatre rayons polarisés elliptiquement, nous avons développé cette idée théorique dans nos premiers Mémoires. Dans ceux-ci nous supposions que la biréfringence habituelle était le phénomène primordial qui se produisait, c'est-à-dire qu'un rayon incident polarisé rectilignement ou circulairement commençait toujours par donner les deux rayons ordinaire et extraordinaire polarisés rectilignement et que, secondairement, sur chacun de ceux ci s'exerçait la double réfraction elliptique.

Nos recherches définitives nous ont montré que, pour le *quartz*, la double réfraction elliptique était le phénomène primordial produit quand la lumière incidente était polarisée rectilignement, et que, secondairement, ces rayons elliptiques étaient dédoublés en vertu de la seconde propriété du quartz.

En effet, dans la première hypothèse, nous arrivons à cette conclusion que les quatre rayons devaient avoir des intensités lumineuses du même ordre de grandeur sur la plage centrale. L'expérience prouve que, pour le quartz, le fait est absolument inexact. De plus, le nombre des rayons elliptiques devait être de quatre, que la lumière incidente fût polarisés rectilignement ou circulairement. Or, pour le quartz, quand la lumière incidente est circulaire, le nombre des rayons elliptiques n'est que de *deux* alors qu'il s'élève à *quatre* quand la lumière incidente est polarisée rectilignement. Donc nous ne pouvions maintenir notre première hypothèse *pour le quartz*. Mais remarquons que, si elle est inexacte pour ce cristal, elle semble être celle que l'on doive adopter pour tous les corps biréfringents comme le spath d'Islande qui acquièrent la réfraction elliptique dans un champ magnétique.

Pour ces corps, nous avons montré que la théorie d'Airy était complètement en défaut. En effet, quand on supprime le champ magnétique, ces corps reprennent leur biréfringence habituelle *à toute distance de l'axe*, tandis que la théorie d'Airy ne prévoit la biréfringence habituelle qu'*à la périphérie*, quand les ellipses sont très aplaties. Cette remarque que nous avions faite n'a pas échappé au savant professeur de la Sorbonne, M. Poincaré, qui, dans son *Traité d'Optique* de 1892, écrivait ce qui suit :

« Bien que la considération de deux composantes elliptiques privilégiées suffise à rendre compte des phénomènes observés (1), M. Quesneville suppose que la vibration elliptique incidente (c'est notre première hypothèse que nous venons de rappeler) se décompose en quatre autres, qui se propagent sans altération, mais avec quatre vitesses différentes.

» Le quartz est trop faiblement biréfringent pour que les observations permettent de décider entre cette théorie et les précédentes (nous y sommes arrivé dans ce Mémoire) ; mais on peut réaliser artificiellement un cristal fortement biréfringent et doué du pouvoir rotatoire en plaçant, comme l'a fait M. Quesneville, un spath dans un champ magnétique uniforme tel que les lignes de force soient parallèles à l'axe du cristal. Il dit que les résultats des expériences ne sont pas d'accord avec les anciennes théories et sont mieux expliqués par la sienne.

» Ceci ne doit pas nous surprendre. Remarquons, en effet, que la nouvelle théorie dispose de quatre constances arbitraires au lieu de deux, comme les anciennes théories. Ensuite, les propriétés que le spath acquiert dans le champ magnétique ne peuvent être absolument assimilées à celles que le quartz possède naturellement. En effet, quand un rayon traverse un quartz parallèlement à l'axe, le plan de polarisation tourne dans un certain sens, vers la droite par exemple, que le rayon d'ailleurs se propage dans un sens ou dans l'autre ; au contraire, si le rayon traverse le spath, le plan de polarisation tourne toujours dans le sens du courant qui engendre le champ magnétique ; si dans un cas il tourne à droite du rayon, en changeant le sens de la propagation il tournera à gauche de ce rayon. Le spath et le quartz ne se comportent donc plus de même quand l'inclinaison du rayon sur l'axe varie de ϖ, les rotations deviennent de sens contraire ; il est donc à prévoir que, pour une inclinaison intermédiaire, leurs propriétés seront différentes. »

Comme le pense M. Poincaré, le spath et le quartz présentent obliquement à l'axe des propriétés différentes, mais ce ne saurait être dans le nombre des rayons elliptiques que la différence aurait lieu quand la lumière incidente est polarisée rectilignement. Si nous nous reportons à notre Mémoire de

(1) Nous verrons, lors de l'étude des phénomènes dans l'analyseur, que les différences de marche des lignes isochromatiques et la tache centrale en croix sont inexactement et incorrectement représentées dans la théorie d'Airy. De plus dans le cas de deux lames égales et de signe contraire, les épreuves *photographiques*, faites à notre demande par M. Werlein, prouvent qu'*il n'y a comme courbes que des spirales* et que les *cercles* représentés, conformément à la formule d'Airy, par des figures schématiques dans tous les Ouvrages N'ONT JAMAIS EXISTÉ.

juillet 1889 (page 16, tirage à part), nous avons vu que, quand le cristal perdait son pouvoir rotatoire (suppression brusque du champ magnétique), on retombait, pour l'intensité lumineuse observée dans un analyseur, sur l'une des formes de la polarisation chromatique, quel que fût k, tandis que l'expression de l'intensité lumineuse à laquelle on arrive dans la théorie d'Airy était impuissante à redonner cette expression quand le cristal perd son pouvoir rotatoire. En effet, l'expression de l'intensité lumineuse de l'image ordinaire dans la théorie d'Airy et que donnent encore les Ouvrages les plus récents (Mascart, *Optique*, t. II, p. 300) est dans ce cas

$$I_y = \cos^2 s_1 + \frac{2k}{1+k^2}\sin s_1 \cos s_1 \sin(g-d) - \frac{4k^2}{(1+k^2)^2}(\cos^2 s_1 - \sin^2 s_1)\sin^2\frac{g-d}{2} - \left(\frac{1-k^2}{1+k^2}\right)^2 \sin 2(i_1 - s_1)\sin 2i_1 \sin^2\frac{g-d}{2}.$$

Dans l'Ouvrage de M. Mascart, on a fait

$$k = \operatorname{tang}\varphi,$$

d'où

$$\frac{2k}{1+k^2} = \sin\varphi, \qquad \left(\frac{1-k^2}{1+k^2}\right)^2 = \cos^2 2\varphi,$$

et $g - d$ est représenté par δ, et $i_1 - s_1$ par $-i'$.

Si l'on se rappelle que, dans l'hypothèse d'Airy, qui est encore l'hypothèse classique, en faisant $\frac{g-d}{2} = \varpi\frac{G-D}{\lambda}$, $\frac{\varepsilon - o}{2} = \varpi\frac{E-O}{\lambda}$,

$$G - D = (E - O) + \frac{eH}{\lambda^2};$$

$(E - O)$ étant égal à la différence de marche de rayons dans le même cristal supposé ne pas posséder le pouvoir rotatoir $\frac{H}{\lambda^2}$.

On voit que, si l'on veut écrire qu'un cristal biréfringent placé dans un champ magnétique vient à perdre son pouvoir rotatoire par la suppression du courant, on ne peut le faire qu'en écrivant que

$$g - d = (\varepsilon - o)$$

à toute distance de l'axe, c'est-à-dire quel que soit k. Par conséquent, la formule I_y restera sensiblement la même, et l'on n'aura pu se débarrasser des termes en k, qui n'existent pas dans la formule de la polarisation chromatique.

Donc la théorie d'Airy, pas plus que celle que nous donnons aujourd'hui pour le quartz, ne peut convenir aux cristaux qui, placés dans un champ magnétique, acquièrent la polarisation elliptique Et cela se conçoit *a priori*, puisque, pour le quartz, ce n'est qu'à la périphérie que les vibrations elliptiques très aplaties sont transformées en vibrations rectilignes ; tandis que, pour le spath d'Islande, c'est à toute distance de la ligne de force que les vibrations elliptiques ou circulaires seront instantanément transformées en vibrations rectilignes quand on supprimera le champ magnétique.

La théorie d'Airy ne pouvait donc pas s'appliquer au spath d'Islande, comme l'a cru M. Meslin (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 27 mai 1889, et dans ses recherches parues dans les *Annales de Toulouse*).

Il suffira, au contraire, que nous ayons pu retomber sur les formules de la polarisation chromatique à *toute distance de l'axe* (k quelconque) quand on supprime le champ magnétique, pour que nous puissions conclure que la théorie que nous avons donnée dans notre Mémoire de juillet 1889 (*Moniteur Scientifique*) s'applique complètement au spath d'Islande placé dans un champ magnétique. C'est-à-dire que, pour ce corps, le phénomène *primordial* produit est la *biréfringence habituelle*, et secondairement la substitution de deux rayons elliptiques gauche et droit se propageant avec des vitesses différentes à *chacun* des deux rayons précédents. Donc toujours quatre rayons elliptiques, que la lumière incidente soit polarisée rectilignement ou circulairement.

La différence entre le spath d'Islande et le quartz résultera des recherches définitives que nous avons développées dans notre Mémoire.

Pour le quartz, le phénomène *primordial* produit dès l'entrée, quand la lumière incidente est polarisée rectilignement, est *la rotation du plan primitif de polarisation dans la lumière convergente*. Aujourd'hui que nous avons nettement mis à jour cette propriété du quartz, toutes les personnes les plus compétentes sont d'avis qu'il était impossible de ne pas admettre la continuité du phénomène qui, ayant lieu suivant l'axe, devait avoir lieu obliquement à l'axe, surtout si l'on remarque, comme nous le verrons, que les courbes *de l'entrée* doivent être des *cercles* quand la lumière incidente est polarisée à 45° de la section principale du cristal.

Ainsi, il existe dès l'entrée une certaine zone pendant laquelle se produit ce phénomène jusqu'à une épaisseur variable fonction de l'inclinaison. Ce n'est qu'à la limite inférieure de cette zone que les ellipses d'Airy orientées par la section principale se forment et deviennent privilégiées.

Airy avait admis très judicieusement que l'on devait substituer à l'entrée deux rayons elliptiques au rayon incident.

L'erreur dans laquelle cet illustre savant est tombé est la suivante :

Au lieu de laisser indéterminée l'orientation de ses ellipses de l'entrée quand la lumière incidente était polarisée rectilignement, il assujettit celles-ci à être dès l'entrée orientées par la section principale

du cristal. Il en résultait par conséquent que le plan primitif de polarisation ne pouvait plus intervenir dans l'orientation de ces ellipses comme on le fait intervenir avec les cercles de Fresnel.

Or les seules conditions que l'on pouvait imposer aux ellipses de l'entrée, d'après les connaissances expérimentales que l'on a, étaient qu'elles se réduisissent à des cercles suivant l'axe, et à des droites dont les plans de polarisation étaient parallèle et perpendiculaire à la section principale du cristal à la périphérie.

C'est à ces conditions que satisfont nos ellipses de l'entrée dans un cristal dextrogyre que nous substituons au rayon incident : $\rho = \sin \omega t$,

posant

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \qquad 0 = \sigma_1 + \sigma_2,$$

et

$$\rho_1 = \frac{p}{p+q} \sin \omega t, \qquad \rho_2 = \frac{q}{p+q} \sin \omega t,$$

$$\sigma_1 = \frac{\sqrt{pq}}{p+q} \cos \omega t, \qquad \sigma_2 = \frac{-\sqrt{pq}}{p+q} \cos \omega t,$$

sachant que

$$p = \sin^2 i + k^2 \cos^2 i, \qquad q = \cos^2 i + k^2 \sin^2 i,$$

et que i (*fig.* 1) est l'angle que fait le plan primitif de polarisation avec la normale à la section principale du cristal, k étant une quantité qui varie de 1 à 0.

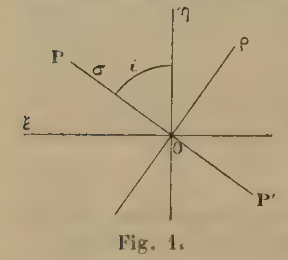


Fig. 1.

Airy, au contraire, admettait que ses ellipses (1) étaient dès l'entrée telles qu'on les observe à la sortie. Nous montrons qu'elles ne peuvent se former que quand le phénomène de la rotation du plan primitif de polarisation dû à la superposition de deux rayons elliptiques qui ne sont pas ceux d'Airy est *épuisé*, et la tétraréfringence du quartz en est la conséquence immédiate quand la lumière incidente est polarisée rectilignement. La biréfringence du quartz, quand la lumière incidente est circulaire, résulte, au contraire, de ce fait que les ellipses orientées dès l'entrée par la section principale du cristal peuvent être considérées comme se propageant sans modification aucune dans la zone de la polarisation rotatoire, puisque leur résultante redonne à chaque instant les ellipses de l'entrée.

Tels sont les résultats qui nous permettent de donner la véritable théorie du quartz dans le voisinage de l'axe Quant aux hypothèses qu'il faudra faire sur la distribution de l'éther autour de l'axe pour arriver à exprimer analytiquement ces résultats nous ne savons ce qu'elles seront. Nous ne pouvions nous en occuper dans ce Mémoire dont les limites sont déjà très étendues et obligé avant tout d'établir, contre toutes les idées reçues, d'une façon nette la tétraréfringence du quartz. Donc nous laissons de côté les théories mathématiques de Mac Cullagh, Cauchy, Clebsch, Briot, von Lang, Lommel, Sarrau, etc., qui ont été surtout développées dans l'hypothèse de l'exactitude de la théorie d'Airy. Peut-être nous sera-t-il possible de retrouver dans des termes négligés jusqu'ici sous l'incidence oblique, pour la simplification des formules et la discussion des expériences, les deux rayons supplémentaires qui avaient échappé aux expérimentateurs, d'autant plus facilement qu'ils ne peuvent être séparés avec un seul prisme des deux rayons principaux qu'ils accompagnent, comme nous le montrerons.

Nous n'examinons donc que les théories cinématiques qui ont été données depuis Airy pour tâcher d'interpréter ce qui appartient au pouvoir rotatoire et à la double réfraction homoédrique, puisque le but de notre travail a été de montrer la *séparation nette* qui existe entre ces deux propriétés du quartz.

On sait que Reusch avait imité le pouvoir rotatoire du quartz de la manière suivante. Il empilait des lames de mica très minces, à faces parallèles, identiques entre elles, de manière que la section principale d'une lame fît avec la section principale de la suivante un angle de 45° ou de 60°.

Le système ainsi obtenu possède le pouvoir rotatoire comme une lame de quartz perpendiculaire à l'axe. Il n'y avait qu'un pas à faire pour admettre que, dans la double réfraction elliptique, le système de lames devait être formé de lames possédant le pouvoir rotatoire, sans avoir le pouvoir biréfringent, dans lesquelles les ellipses conservent leur forme, mais dont l'orientation change, et de lames possédant le pouvoir biréfringent, mais non le pouvoir rotatoire, dans lesquelles les ellipses se formeraient. C'est ce que fit M. Mallard.

Pour bien apprécier le rôle attribué au pouvoir rotatoire par une lame possédant le pouvoir rotatoire sans avoir le pouvoir biréfringent, voyons comment se conduit une ellipse pénétrant dans une telle lame obliquement à l'axe principal. Voici ce que nous lisons dans la *Théorie mathématique de la lumière* de M. Poincaré (t. II, p. 285) :

« Si la lame possède le pouvoir rotatoire sans avoir le pouvoir biréfringent, comme une lame de quartz perpendiculaire à l'axe, *l'ellipse conserve sa forme*, mais son orientation change. »

Si nous nous reportons à la théorie analogue de M. Gouy qui, lui aussi, a essayé de séparer les effets du pouvoir rotatoire et de la double réfraction, nous arrivons au même résultat attribué au pouvoir rotatoire.

Voici l'exposé de la théorie de M. Gouy fait par M. Beaulard dans sa Thèse de 1893 devant la Faculté de Paris (p. 52) :

---

(1) Nous donnons le nom d'*ellipses d'Airy* aux ellipses orientées par la section principale du cristal.

« La théorie de M. Gouy consiste à envisager la double réfraction elliptique du quartz, dans une direction oblique à l'axe, comme provenant de la superposition des effets simultanés du pouvoir rotatoire seul, et de la double réfraction homoédrique seule. C'est une théorie *cinématique* où, au lieu de regarder les vibrations elliptiques d'Airy comme ayant par elles mêmes une existence propre, on les considère comme provenant de la composition de deux effets différents, existant dans le quartz, à savoir le pouvoir rotatoire et la double réfraction. Ce sont ces deux phénomènes qui agissent *à chaque instant*, sur la molécule d'éther, et engendrent des vibrations elliptiques qui se déforment successivement, à moins qu'elles n'aient des formes particulières, et constituent ainsi ce que M. Gouy a appelé des *vibrations privilégiées*. Celles-ci sont capables de se propager sans altération de forme et d'orientation, mais avec des vitesses différentes, suivant toute direction oblique à l'axe, ET NE DIFEÉRANT EN RIEN DES VIBRATIONS ELLIPTIQUES D'AIRY, dont la théorie de M. Gouy permet de comprendre dès lors l'existenee et la formation. »

Mais voyons ce que l'on doit entendre par rotation. L'auteur va nous l'expliquer.

« Soit une vibration lumineuse elliptique, tombant normalement sur une lame de quartz oblique à l'axe ; après un certain trajet dans le cristal, sous l'influence de la double réfraction seule, elle a subi une double modification, à savoir une rotation des axes de l'ellipse vibratoire et une déformation de ces mêmes axes. Pendant ce même trajet, si l'on admet le principe des effets simultanés, le POUVOIR ROTATOIRE FAIT TOURNER L'ELLIPSE sans la déformer, de telle sorte que la modification définitive éprouvée par la vibration elliptique incidente est une déformation de ses axes. »

Si maintenant nous nous reportons aux conséquences de ces deux théories, nous allons voir qu'elles sont en contradiction absolue avec les propres hypothèses des auteurs, à savoir que *l'orientation des ellipses n'est nullement fonction du pouvoir rotatoire* et que *le changement d'orientation d'une ellipse ne peut avoir lieu si celle-ci reste unique.*

Dans son *Traité d'Optique* [1], t. II, p, 294, M. Mascart écrit :

« La méthode d'Airy correspond au phénomène réel de la propagation des ondes régulières dans le quartz, mais les effets de la rotation et de la double réfraction restent mélangés dans les formules. M. Gouy a séparé les deux effets.

« L'angle R, par exemple, qui représente la *rotation* pour la direction de l'axe, *prend ensuite des valeurs* CROISSANTES *à mesure qu'on s'en écarte*, QUOIQUE LA DOUBLE RÉFRACTION *finisse par devenir* PRÉDOMINANTE. »

Ainsi M. Mascart reconnaît lui-même, ce qui est conforme aux expériences de Jamin et de tous les expérimentateurs, que pour 16° à 18° d'angle des rayons avec l'axe les phénomènes d'Airy *n'existent plus*, qu'il *n'y a plus rien qui rappelle l'existence d'un pouvoir rotatoire*, que seule *la double réfractiou habituelle est prédominante*, que par suite la valeur de R (si elle avait été due au pouvoir rotatoire) *devait aller en diminuant à mesure qu'on s'écarte de l'axe.* Cette valeur de R va *en augmentant*, au contraire, quand on s'écarte de l'axe.

La conclusion forcée est que les hypothèses de MM. Mallard et Gouy sur le rôle du pouvoir rotatoire étaient fausses. Il était d'autant plus facile de relever la confusion des auteurs que la théorie des lames minces cristallisées douées du pouvoir rotatoire, faite conformément à la théorie d'Airy, est classique.

Cette théorie nous donne (VERDET, *Optique*, t. II, p. 334), pour un cristal dextrogyre,

$$R = \frac{2k}{1+k^2}\,\frac{\gamma - \delta}{2},$$

sachant que k varie de 1 à 0, $k = 1$ pour le centre, $k = 0$ pour la périphérie.

Cette formule nous apprenait donc, comme nous l'avons dit et comme on le sait, *que les phénomènes du ressort du pouvoir rotatoire ont totalement disparu à la périphérie*, c'est-à-dire à 16°-18° de l'axe. Donc, si, dans la théorie de MM. Mallard et Gouy, R *allait en augmentant quand on s'écartait de l'axe*, R NE POUVAIT ÊTRE FONCTION DU POUVOIR ROTATOIRE.

Ainsi les auteurs admettent que les lames douées seulement du pouvoir rotatoire ont la propriété de changer l'orientation des ellipses qui pénètrent dans celles-ci. Et nous démontrons que cette hypothèse est inexacte puisqu'elle conduit à cette conséquence que cette orientation irait en *augmentant* quand on s'approche de la périphérie, c'est-à-dire quand les phénomènes du ressort du pouvoir rotatoire vont en *s'atténuant* pour disparaître.

Ce simple exemple suffirait à juger la valeur de ces théories. Mais il importe d'insister. Le rôle de la lame non douée du pouvoir rotatoire qui suit immédiatement consiste à *déformer les axes des ellipses*, d'où cette conséquence *que les ellipses des lames non douées du pouvoir rotatoire n'ont ni la même forme ni la même orientation que les ellipses des lames douées seulement du pouvoir rotatoire.*

Ici nous sommes en présence d'un véritable lapsus commis par les auteurs, qui semblent avoir complètement perdu de vue les principes élémentaires de Mécanique.

Une force d'une grandeur et d'une direction déterminée ne peut être modifiée par un milieu même simplement en direction, sans que celle-ci *soit accompagnée d'une autre force* oblique avec elle et redonnant la première par le parallélogramme des forces.

C'est en vertu de ce principe que l'ellipse qui se trouve dans une lame non douée du pouvoir rotatoire ne pourrait être transformée par la lame douée seulement du pouvoir rotatoire en une ellipse *ayant une autre orientation*, sans que celle-ci fût, par cela même, accompagnée d'une ellipse en croix avec elle et parcourue en sens contraire (*fig.* 2).

Il suffit, pour le voir immédiatement, de supposer les ellipses très aplaties, ce qui, dans la théorie d'Airy, a lieu à la périphérie.

---

(1) MASCART (E.), membre de l'Institut, Professeur au Collège de France, Directeur du Bureau central météorologique. — *Traité d'Optique*. Trois volumes in-8°, avec atlas ; 1889-1891-1893 (Paris, Gauthier-Villars et fils).

Mais en réalité, en vertu du même principe, *un rayon elliptique pénétrant dans un quartz suivant l'axe* donne *deux rayons circulaires* de sens rotatoire *inverse, mais d'intensité inégale*. L'analyse et l'expérience nous le montrent très facilement. Or, ce fait est en contradiction absolue avec l'hypothèse de MM. Mallard et Gouy sur le rôle du pouvoir rotatoire. Celui-ci, d'après ces auteurs, ne saurait (*voir* plus haut Poincaré), « si la lame possède le pouvoir rotatoire sans avoir le pouvoir biréfringent, *comme une lame perpendiculaire à l'axe*, que changer l'orientation de l'ellipse qui conserverait sa forme. » Or, suivant l'axe principal, nous sommes dans les conditions d'une lame possédant le *pouvoir rotatoire seul*. Il aurait donc suffi aux auteurs de se donner la peine de faire une seule expérience avec un biprisme de quartz tel que celui-ci (*fig.* 3), pour constater que leurs hypothèses *étaient radicalement fausses*. En effet, si l'on fait tomber de la lumière *circulaire*, on observe à la sortie *deux* rayons elliptiques. Et si la lumière incidente est *elliptique*, le nombre de rayons elliptiques est de *quatre*. De plus, on constate, en retournant le biprisme, que tout rayon s'étant propagé suivant l'axe principal est *circulaire*. Donc un *rayon elliptique* qui a pénétré dans un cristal *possédant le pouvoir rotatoire seul* s'est transformé en *deux* rayons *circulaires* de sens rotatoire inverse.

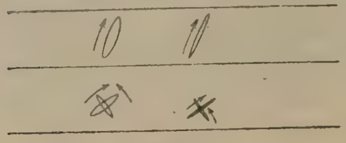


Fig. 2.

Donc, si l'on voulait admettre que le quartz taillé perpendiculairement à l'axe était formé d'une série de lames possédant successivement les unes le pouvoir biréfringent homoédrique seul, les autres le pouvoir rotatoire seul, en admettant (ce qui n'est pas encore prouvé) que dans les premières lames il pût y avoir des ellipses, dans les secondes il n'y aurait eu que des cercles (deux pour une ellipse). Par conséquent, le *nombre* des rayons dans un tel système aurait *été successivement en augmentant* (*fig.* 4).

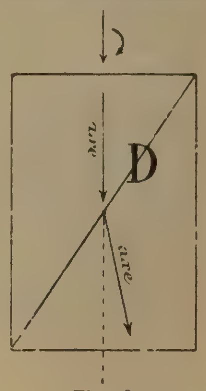


Fig. 3.

On voit par là qu'il *ne reste absolument rien* que des erreurs dans les hypothèses de MM. Mallard et Gouy et que l'expérience de Reusch qui imitait le pouvoir rotatoire suivant l'axe principal pouvait être considéré comme s'appliquant à un liquide quelconque possédant le pouvoir rotatoire et non au quartz obliquement à l'axe.

Heureusement que les théories de MM. Mallard et Gouy ne sont que des « théories *cinématiques*. » Le mot *cinématique* est très bien trouvé pour indiquer que finalement les auteurs se sont prudemment arrangés pour que les choses se passassent exactement comme s'ils n'avaient rien changé à ce qui existait et comme si l'on était toujours en présence des seules ellipses d'Airy dont les grands axes ont, dès l'entrée, des directions invariables parallèles et perpendiculaires à la section principale du cristal.

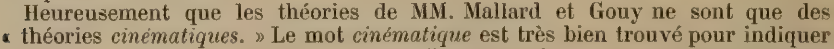


Fig. 4.

Aussi *avant* comme *après* les théories de MM. Mallard et Gouy, l'intensité de l'image ordinaire dans un analyseur est toujours représentée soit par la formule donnée précédemment, soit par la suivante (Verdet, *Optique*, t. II, p. 244) :

$$I_y = \left(\cos s_1 \cos \frac{g-d}{2} + \frac{2k}{1+k^2} \sin s_1 \sin \frac{g-d}{2}\right)^2 + \left(\frac{1-k^2}{1+k^2}\right)^2 \cos^2 (2i_1 - s_1) \sin^2 \frac{g-d}{2},$$

sachant que

$$G - D = (E - O) + \frac{eH}{\lambda^2},$$

et que les phases sont liées aux différences de marche ci-dessus par les formules habituelles.

Comme la théorie nouvelle que nous donnons n'est pas une théorie cinématique, qu'elle nous conduit à la tétraréfringence du quartz, *que dans le cas le plus général*, les formules se simplifient assez dans un analyseur pour que les quatre rayons puissent être considérés comme revenant à deux, nous avons alors été conduit à la formule suivante comparable à l'ancienne formule d'Airy :

$$I_y = \left[\cos (s_1 - R_k) \cos \frac{\varepsilon - o}{2} + \frac{2k}{1+k^2} \sin (s_1 - R_k) \sin \frac{\varepsilon - o}{2}\right]^2$$
$$+ \left(\frac{1-k^2}{1+k^2}\right)^2 \cos^2 (2\iota_1 - s_1 - R_k) \sin^2 \frac{\varepsilon - o}{2},$$

R_k désignant la rotation du *plan primitif de polarisation* produit par les deux rayons elliptiques de l'entrée à *toute distance de l'axe*.

Sachant que

$$R_k = R_1 \quad \text{pour} \quad k = 1 \text{ centre},$$
$$R_k = 0 \quad \text{pour} \quad k = 0 \text{ périphérie}.$$

Par contre, lorsque nous sommes en présence de lumière incidente circulaire comme il n'existe plus dès l'entrée d'orientation introduite par un plan primitif de polarisation, notre théorie et nos formules deviennent identiques à celles d'Airy. La seule différence est la suivante. Celui-ci admettait que ses ellipses étaient invariablement orientées par *la section principale du cristal*, sans que le pouvoir rotatoire

pût modifier même cinématiquement cette orientation. Nous montrerons que, dans la zone dite précédemment par nous de polarisation rotatoire, les deux ellipses, tant qu'elles restent superposées, ont pour résultante une ellipse qui peut redonner à chaque instant deux ellipses orientées comme celles de l'entrée ; par suite, que ce n'est encore qu'au sortir de la première zone que les ellipses méritent le nom de privilégiées. Mais ceci ne change rien aux formules.

On voit que, quand nous donnons une théorie différente de celle d'Airy, le premier résultat, comme cela doit toujours être, est que les intensités lumineuses sont différentes de celles enseignées et acceptées jusqu'ici.

Or, l'étude des lignes isochromatiques nous montrera qu'elles sont fonctions de termes en $\sin \frac{\varepsilon - o}{2}$ indépendants du pouvoir rotatoire $\frac{H}{\lambda^2}$ et non en $\sin \frac{g-d}{2}$ dans lequel entre le pouvoir rotatoire.

L'étude de la tache centrale en croix montrera encore que celle-ci au minimum d'éclairement sera donnée dans l'image ordinaire par les deux équations simultanées (sachant que $R_k = e_k . A$, A étant le pouvoir rotatoire) :

$$(1) \qquad \begin{cases} s_1 = \frac{\varpi}{2} + R_1, \\ \cos^2 (2i_1 - s_1 - R_k) = 0, \end{cases}$$

et non par

$$(2) \qquad \begin{cases} s_1 = \frac{\varpi}{2} + R_1, \\ \cos^2 (2i_1 - s_1) = 0, \end{cases}$$

conformément à la théorie d'Airy.

Il suffisait de rechercher à quoi conduisent les formules d'Airy pour la lumière presque parallèle pour reconnaître immédiatement l'inexactitude de la seconde formule (2).

De ces relations, on tire en effet.

$$i_1 = \frac{R_1}{2} + \frac{\varpi}{2}.$$

Or, dans la lumière parallèle, s'il faut tourner l'analyseur d'un angle $s_1 = R_1 + \frac{\varpi}{2}$, pour retomber sur l'obscurité, c'est dans l'azimut $i_1 = R_1 + \frac{\varpi}{2}$ que l'obscurité aura lieu. Donc la seconde relation est fausse pour les rayons voisins de l'axe. Nos formules, au contraire, nous donnant

$$i_1 = \frac{R_1 + R_k}{2} + \frac{\varpi}{2},$$

nous conduisent pour les rayons peu convergents, c'est-à-dire voisins de l'axe, à

$$R_k = R_1,$$

d'où

$$i = R_1 + \frac{\varpi}{2},$$

ce qui est conforme à ce que l'on sait devoir exister pour les rayons parallèles ; et pour les rayons plus obliques pour lesquels R_k devient très petit, ρ_k par rapport à R_1, à

$$i_1 = \frac{R_1 + \rho_k}{2} + \frac{\varpi}{2},$$

de sorte que nous voyons que la tache centrale doit avoir l'apparence suivante, c'est-à-dire obscurité dans les directions.

$$i_1 = R_1 + \frac{\varpi}{2}, \qquad i'_1 = \frac{R_1 + R_k}{2} + \frac{\varpi}{2}, \qquad i''_1 = \frac{R_1}{2} + \frac{\rho_k}{2} + \frac{\varpi}{2}.$$

Or c'est exactement l'apparence de la tache centrale en croix dans les lames de moyenne épaisseur (*fig.* 5).

De sorte qu'en même temps nous rectifions une nouvelle inexactitude des formules d'Airy qui nous indiquent que les branches de la croix sont rectilignes alors qu'elles n'affectent cette forme que pour les lames très minces, et qu'il n'y a plus de branches, mais une plage *circulaire* pour les lames épaisses.

Tous ces faits étant faciles à vérifier, on sera bien obligé de reconnaître que dans toutes les formules d'Airy manquait un terme en R_k quand la lumière incidente était polarisée rectilignement. Précisément parce qu'Airy, dans sa théorie, n'avait pas songé aux phénomènes de rotation du plan primitif de polarisation qui se produisent tout d'abord dès l'entrée dans la lumière convergente comme dans la lumière parallèle et que les théories de MM. Mallard et Gouy n'ont fait qu'établir une confusion regrettable entre la rotation du plan primiti de polarisation sous l'incidence oblique et l'orientation variable de leurs ellipses, orientation qu'ils attribuaient au *pouvoir rotatoire* ! ce qui n'avait aucun sens.

Quand à nos recherches expérimentales qui confirment tous ces résultats, elles sont implicitement contenues dans les deux expériences fondamentales suivantes, faites avec de la lumière polarisée circulairement ou rectilignement dans un plan *parallèle à la section principale du cristal* (vibration verticale).

Fig. 5.

Avec le premier biprisme de quartz (*fig.* 6) nous donnant de la lumière monochromatique circulaire à l'entrée du second prisme, nous pouvons, avec une lame $\frac{1}{4}$ d'onde et un analyseur, obtenir successivement l'*extinction absolue* des deux rayons 1 — 2 quand l'axe de la lame $\frac{1}{4}$ d'onde est parallèle ou perpendiculaire à la section principale du dernier cristal. Avec la *même lumière, le même* $\frac{1}{4}$ *d'onde, impossibilité d'obtenir l'extinction des rayons* 1′ — 2′ *du second prisme dans la partie médiane* quand l'inclinaison de l'axe varie de 5° à 9°, la lumière qui engendre ces rayons ayant, grâce au premier prisme, ses vibrations rigoureusement perpendiculaires à la section principale du cristal (*fig.* 7). Et cette impossibilité s'observait quelle que fût l'orientation que l'on donnait à l'axe de la lame $\frac{1}{4}$ d'onde. Dans cette dernière figure, nous avons pris de la lumière polarisée dans le plan de la section principale. Si la lumière incidente avait été naturelle, nous aurions eu un *second groupe* de quatre rayons très écartés des précédents à cause de la dispersion du premier quart.

Les expériences de Jamin, convenablement interprétées, nous montrent que précisément dans la partie médiane il y a désaccord absolu entre le résultat de ses observations et les chiffres que l'on calcule dans l'hypothèse des deux seuls rayons elliptiques. Nous pourrons donc les invoquer comme une confirmation éclatante de l'existence de quatre rayons elliptiques, deux à deux superposés au sortir du prisme de quartz, quand la lumière incidente étant polarisée rectilignement il y a rotation du plan primitif de polarisation, dans la lumière convergente comme dans la lumière parallèle.

Cette première partie ainsi traitée, en y joignant l'étude des vitesses, nous avons abordé l'analyse des courbes isochromatiques en commençant par les courbes quadratiques pour montrer que, dans notre théorie, on en retrouvait toutes les propriétés.

A ce sujet, nous sommes obligé, même dans cet exposé, de relever la façon absolument défectueuse dont la partie purement analytique des courbes a été jusqu'ici exposée dans tous les Ouvrages classiques. Il semble que l'inexactitude de la théorie d'Airy ait déteint sur la rigueur des raisonnements que l'on a fait plier à la nécessité de tirer d'une théorie tout ce qu'elle ne donnait pas. On a vu, par la formule que nous avons rappelée de l'intensité lumineuse dans un analyseur, que celle-ci est fonction des coefficients R_k, $(\varepsilon - o)$, k, i_1. Lorsque l'on voudra trouver les propriétés d'une courbe, il faudra évidemment se déplacer le long de celle-ci *sans la quitter*. C'est-à-dire que, comme première approximation, on pourra supposer R_k, $(\varepsilon - o)$, k constants alors que i_1, sera essentiellement variable. Il n'y a pas besoin d'une longue observation pour constater, avec des lames de moyenne épaisseur, que l'on passe *le long d'une courbe quadratique* par des intensités maxima et minima. Donc, pour en déterminer les propriétés, on devait *différentier l'intensité lumineuse* par rapport à l'*azimut essentiellement variable* i_1. L'erreur des auteurs a été au contraire de supposer i_1 *constant* et de différentier par rapport à $(\varepsilon - o)$ *le long d'un rayon vecteur* en supposant, par une dernière anomalie, k constant, comme si k ne variait pas de 1 à 0 le long d'un rayon vecteur. La confusion a été de confondre les intensités maxima et minima que l'on rencontre toujours sur une courbe quadratique, avec la série de maxima et de minima par lesquels on passe en se déplaçant le long d'un rayon vecteur du centre à la périphérie. La conséquence est que la formule (6) (Verdet, *Optique*, t. II, p. 250), obtenue suivant la

L. incidente polarisée circulairement

L. incidente parallèlement à polarisée rectilignement la section principale

Plage centrale 0°–5°

Partie médiane 5° 9°

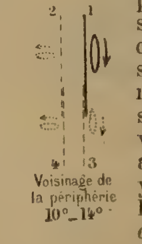


Fig. 6.

Fig. 7.

méthode adoptée dans tous les Ouvrages classiques, est radicalement fausse. On le voit immédiatement en supposant $s = 0$; elle donne alors

$$\operatorname{tang}(\gamma - \delta - \psi) = \operatorname{tang}\psi \frac{(1+k^2)^2 + (1-k^2)^2 \cos^2 2i_1}{(1+k^2)^2 - (1-k^2)^2 \cos^2 2i_1}.$$

Or, pour $s = 0$, section principale de l'analyseur parallèle au plan primitif de polarisation, on observe des *cercles* comme on sait ; il en résulte que la formule ci-dessus, si elle avait été exacte, aurait dû donner pour $s = 0$.

$$\gamma - \delta - 2\psi = (2N + 1)\varpi \text{ maxima, et } 2N\varpi \text{ minima.}$$

Donc il suffisait de faire cette remarque pour conclure qu'il était inexact de différentier l'intensité lumineuse par rapport à la différence de marche le long d'un rayon vecteur ; c'est cependant ce qui est encore enseigné aujourd'hui dans les Ouvrages les plus récents (*Voir* MASCART, *Optique*, t. II, p. 317).

Nous avons ensuite abordé l'étude des spirales quadratiques et des spirales d'Airy. Les spirales quadratiques s'observent, comme on sait, dans la lumière convergente lorsque les rayons incidents qui traversent la lame de quartz sont polarisés circulairement. Notre théorie est sensiblement identique à celle d'Airy dans ce cas particulier. Par conséquent les formules des intensités lumineuses dans un analyseur sont exactement celles d'Airy : savoir, pour l'image ordinaire (VERDET, *Optique*, t. II, p. 256).

$$I_y = \frac{1}{2} + \frac{k(1-k^2)}{(1+k^2)^2}\cos 2\alpha - \frac{k(1-k^2)}{(1+k^2)^2}\cos 2\alpha \cos 2\varphi + \frac{1}{2}\frac{1-k^2}{1+k^2}\sin 2\alpha \sin 2\varphi.$$

Malheureusement, les auteurs n'ont pas vu que la formule précédente pouvait se ramener à la suivante :

$$(a) \qquad I_y = \frac{1}{2} + \frac{1-k^2}{1+k^2}\sin\varphi\left(\frac{2k}{1+k^2}\sin\varphi\cos 2\alpha + \cos\varphi\sin 2\alpha\right).$$

Et la discussion de cette formule nous montre, conformément à nos expériences faites avec des épaisseurs de quartz variant de $\frac{1}{2}$ millimètre à 9 millimètres : que les spirales prennent *leur origine* à une *distance* variable de *l'axe sur une droite* dont l'orientation variable est fonction de $\frac{R_k}{2}$, c'est-à-dire *de la moitié de la rotation*. Dans la théorie actuelle, on enseignait que les spirales théoriquement se prolongeaient jusqu'à l'axe et que les premiers éléments avaient une orientation égale *à la rotation* : R_1. Théoriqnement, il était facile de prévoir que les spirales n'étant que des modifications des courbes quadratiques et celles-ci ne se formant *qu'en dehors de la plage centrale*, c'était en dehors de la plage centrale que les spirales devaient prendre leur origine. Nos expériences multiples nous le prouvent.

Mais il y plus, pour obtenir des franges d'interférence il faut que les rayons qui les engendrent aient des intensités lumineuses du même ordre de grandeur. Or, sur la plage centrale, un des deux rayons avait une intensité infiniment petite. Donc les choses devaient se passer comme si l'on n'était en présence que d'un seul rayon et par suite *théoriquement* les spirales ne pouvaient prendre naissance *qu'en dehors* de la plage centrale. Inutile d'ajouter que nos épreuves photographiques nous montrent l'origine des spirales en dehors de la plage centrale. Les planches de M. Mascart (*Pl. III, fig.* 12), sont, sur ce point, en contradiction absolue avec les épreuvse photographiques, car elles indiquent un prolongement des spirales vers l'axe qui n'existe ni expérimentalement ni théoriquement. Ce prolongement imaginaire correspondait, comme nous le verrons, à une interprétation inexacte de la propre formule d'Airy.

Telle est la première erreur que nous avons dû relever, erreur théoriquement très importante pour le dernier problème examiné par Airy, où sa théorie sombre définitivement, mais qu'elle servait à masquer.

Nous voulons parler d'un rayon polarisé rectilignement traversant deux lames de quartz égales et de signe contraire dans la lumière convergente.

Nos formules simplifiées nous donnent pour l'intensité lumineuse, dans ce dernier cas (la section principale de l'analyseur étant perpendiculaire au plan primitif de polarisation,

$$(b) \qquad I_y = \frac{1}{4}\left[\frac{(1-k)^2}{1+k^2}\right]^2 \sin^2 2R_k + \left(\frac{1-k^2}{1+k^2}\right)^2 \sin^2\frac{\varepsilon - o}{2}\left[2\sin(2i_1 - \rho_k)\cos\frac{\varepsilon - o}{2} - \frac{4k}{1+k^2}\cos(2i_1 - \rho_k)\sin\frac{\varepsilon - o}{2}\right]^2.$$

La théorie d'Airy conduit à

$$(c) \qquad I_y = \left(\frac{1-k^2}{1+k^2}\right)^2 \sin^2\frac{g-d}{2}\left(2\sin 2i_1\cos\frac{g-d}{2} - \frac{4k}{1+k^2}\cos 2i_1\sin\frac{g-d}{2}\right)^2.$$

On voit que nous retombons sur la formule d'Airy en supposant $R_k = \rho_k = 0$.

De sorte que nous pouvons dire que, si Airy est arrivé à cette dernière formule, c'est qu'il n'a pas tenu compte de la rotation du plan primitif de polarisation qui, dans la lumière convergente, a lieu dans la première lame, puis dans la seconde, en particulier sur la plage centrale.

C'est pour cela qu'il lui manque un terme, mais ce terme est très important, car l'expérience en prouve l'existence.

Prouvons d'abord que ce terme doit exister.

Au sortir de la première lame, nous avons :

1° Une tache centrale en croix colorée comme les images d'Arago ;

2° Des courbes isochromatiques ou quadratiques en dehors de la plage centrale.

La tache centrale présentant dans la lumière blanche la coloration des images d'Arago, « plage colorée dont la teinte dépendra de l'épaisseur de la lame « (VERDET, *Optique*, t. II, p. 247), on en conclut que les deux ellipses d'Airy ont pour résultante un *rayon polarisé rectilignement sur cette plage centrale.* A l'entrée de la seconde lame, nous sommes pour la plage centrale dans les conditions d'un rayon polarisé rectilignement qui tombe sur une lame de quartz. Dans la lumière convergente, un tel rayon engendre *une plage centrale* colorée. Ainsi il était inutile d'admettre (ce qui n'existe pas) le prolongement des spirales jusqu'à l'axe pour expliquer « cette sorte de tache centrale par les bras des spirales ». Donc il doit exister un terme donnant la coloration de la plage centrale. C'est précisément le terme

$$\frac{1}{4}\left[\frac{(1-k)^2}{1+k^2}\right]^2 \sum \sin^2 2R_k.$$

que nous avons dans notre théorie et qui manque dans celle d'Airy.

Ce terme satisfait à toutes les conditions expérimentales, savoir :

1° Obscurité suivant l'axe $k = 1$ (lumière parallèle traversant deux quartz égaux et de signe contraire) ;

2° Coloration $\Sigma \sin^2 2R_k$ sombre pour k voisin de 1, sur la plage centrale (lumière convergente).

On voit combien l'oubli, par Airy et les auteurs, de la rotation du plan primitif de polarisation dans la lumière convergente avait des conséquences importantes. Cet oubli conduisait à ne pas tenir compte d'épreuves photographiques montrant l'*origine* des spirales *en dehors* de la plage centrale ; à attribuer dans le dernier problème la partie centrale à un prolongement des spirales jusqu'au centre, alors que l'on était en présence d'une véritable tache centrale en croix, présentant l'apparence de la tache centrale étudiée dans la première lame.

Mais une conséquence beaucoup plus grave pour la manière dont on raisonnait jusqu'ici résulte de l'absence de ce terme $\Sigma \sin^2 2R_k$. Airy et tous les auteurs ont conclu que l'intensité lumineuse déduite de leur formule (c) prouvait l'existence de *deux séries* de courbes : des *cercles* et des *spirales.*

Les *cercles* correspondant à $\sin \frac{g-d}{2} = 0$ ont été *schématiquement* figurés *dans tous les Ouvrages classiques.* Or toutes les épreuves *photographiques* faites à notre demande par M. Werlein prouvent que ces *cercles n'ont jamais existé* (1). Mais il y a plus, nous avons montré qu'en discutant l'intensité lumineuse comme elle doit l'être réellement, la propre formule d'Airy donnait quatre spirales et *pas de cercles.* Toutefois elle ne permet pas d'expliquer les phénomènes de polarisation rotatoire que l'on observe obliquement à l'axe dans ce dernier problème. L'ensemble de nos recherches vérifie tout ce que nous avons indiqué dans notre théorie nouvelle, à savoir que les deux ellipses de l'entrée doivent donner lieu à la rotation du plan primitif de polarisation exactement comme les cercles de Fresnel. Or, s'il en est ainsi, ces ellipses de l'entrée *seront orientées par le plan primitif de polarisation.* Comme les ellipses à la sortie sont, conformément aux hypothèses d'Airy et à *nos expériences,* orientées par la *section principale du cristal,* il doit donc y avoir transformation d'ellipses ayant une certaine orientation à l'entrée en ellipses ayant une autre orientation à la sortie du cristal. Or, d'après le principe du parallélogramme des forces, une ellipse telle que e (*fig.* 8) ne peut être transformée par un milieu en une ellipse ayant une autre orientation e', sans que celle-ci soit accompagnée d'une ellipse en croix avec elle e'', et parcourue en sens inverse.

Fig. 8.

La tétraréfringence de quartz est donc une conséquence nécessaire de la rotation du plan primitif de polarisation dans la lumière convergente. C'est encore pour cela que le quartz reste biréfringent quand la lumière incidente est circulaire.

---

(1) La *fig.* 4 de la *Pl III.* de l'Ouvrage de M. Mascart, faite d'après des épreuves *photographiques,* ne permet de percevoir *à première vue,* que les spirales d'Airy. On peut d'autant plus facilement s'y tromper que l'entête porte « Spirales d'Airy » et non « Spirales et cercles d'Airy »,

Ce que l'on voit *à première vue* représentait ce que notre *Pl. III* et que notre figure agrandie de la *Pl. IV* montrent nettement, à savoir quatre spirales seulement. Si maintenant on regarde à la loupe cette *fig.* 4, on peut apercevoir de 90° en 90°, des traits tracés entre les courbes voisines, traits qui n'ont jamais existé ni sur les clichés ni sur les photographies. Ces traits, ajoutés par le graveur, ont eu pour but de permettre de retrouver les spirales et les cercles d'Airy Il est regrettable que le savant professeur du Collège de France n'ait pas indiqué les *corrections* qu'il avait dû faire subir à ses épreuves photographiques pour les faire concorder avec la théorie d'Airy. Car, s'il les avait signalées, il aurait ainsi montré que la théorie d'Airy, telle qu'elle était enseignée, était complètement en défaut dans ce dernier problème. C'est aux épreuves photographiques *non corrigées* de M Mascart, que nous faisions allusion dans notre note à l'Académie des Sciences (*Comptes Rendus*, 1895, t. CXXX, p. 522).

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 3 octobre. — Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium. Note de M. Moissan.

Nous renverrons à ce sujet à l'article de MM. Lunge et Cederkreutz paru dans le *Moniteur Scientifique*, n° de janvier 1898. Ils trouveront là tous les renseignements voulus pour l'analyse du carbure de calcium, la note de M. Moissan n'étant qu'une réduction de ce travail. Du reste, M. Moissan s'est contenté d'examiner au microscope le résidu formé par le carbure de calcium après attaque par l'eau et traitement par un acide de la chaux formée. Il a, dit-il, trouvé du carbure de silicium, du siliciure et du carbo-siliciure de fer (?), du phosphure de calcium, du carbone graphitique, mais pas de diamant.

L'absence de diamant est conforme à ce que M. Ch. Girard, directeur du Laboratoire Municipal, doit toujours publier dans le *Moniteur Scientifique*. Il y a longtemps qu'il a extrait de la préparation du carbure de calcium plus d'un kilogramme d'une poussière qui, au microscope, se présentait en cristaux ayant toutes les apparences de ceux décrits par M. Moissan comme étant du diamant. M. Moissan, qui est venu voir les cristaux de M. Girard, les a reconnus comme identiques à ceux qu'il a figurés dans dans son mémoire des *Annales de Chimie et de Physique*. Or, les cristaux de M. Girard, reconnus par M. Moissan, ne sont nullement du diamant. Voilà le fait capital que M. Ch. Girard doit toujours publier. Qu'attend-il pour le faire ? Son travail arriverait à propos. La *Société d'Encouragement*, sortant de son rôle, et pour détruire le mauvais effet de l'annulation des brevets Moissan sur le carbure de calcium en Allemagne, devant deux juridictions, imagine de lui décerner un grand prix de 12.000 francs pour sa découverte du diamant artificiel. M. Ch. Girard, qui était au courant de ce qui se passait à la Société d'Encouragement, n'a pas voulu sans doute empêcher M. Moissan de toucher cette forte somme. Mais aujourd'hui que la chose est faite, rien ne s'oppose à ce qu'il publie son travail. Et sans doute, dans son impartialité, la Société d'Encouragement attribuera à M. Ch. Girard un autre de ses grands prix pour avoir démontré que les diamants de M. Moissan n'en étaient pas !

— Augmentation du poids du corps et transformation de la graisse en glycogène. Note de M. Bouchard.

Dans cette note l'auteur cherche à expliquer l'augmentatien du poids du corps qui peut aller, dit-il, jusqu'à 10, 20, 40 gr. chez un homme pesant 86 kilogrammes, pendant une heure. Cette augmentation n'a jamais duré plus d'une heure.

Par quel phénomène chimique peut-on expliquer cette augmentation relativement considérable et dans un si court espace de temps ? C'est là assurément un fait sur lequel les théories actuelles ne peuvent donner aucun éclaircissement. Car si l'on pèse l'homme dans un espace clos et si on recueille le gaz de la respiration (l'air envoyé au sujet en expérience étant préalablement dépouillé de sa vapeur d'eau et de son acide carbonique on trouve que le poids de l'eau recueillie et celui de l'acide carbonique absorbé par la potasse représentent tout l'oxygène consommé. On peut admettre que l'air ait fourni à lui seul les éléments de l'augmentation de poids, parce qu'il ne contenait que de l'oxygène, de l'azote et ces gaz nouvellement découverts qui s'y rencontrent à une dose infinitésimale ; on ne peut non plus invoquer l'oxygène dissous dans le corps, dont la quantité ne serait pas supérieure à 0,12 gr., ni celle apportée par l'hémoglobine.

Il n'y a qu'une explication : celle qui se base sur les oxydations complètes ou incomplètes dont l'organisme est le siège. Au nombre de celles-ci se trouve l'oxydation incomplète des matières grasses et leur transformation en glycogène. L'équation de cette réaction serait la suivante :

$$\underset{860}{C^{55}H^{104}O^{6}} + \underset{960}{60O} = \underset{216}{12H^{2}O} + \underset{308}{7CO^{2}} + \underset{1276}{8\,(C^{6}H^{10}O^{5})}$$

Si donc un homme ne subissait d'autre perte que celle de l'acide carbonique, il suffirait, pour expliquer l'augmentation de 40 grammes en poids, en une heure, de considérer l'oxydation incomplète de 52,76 gr. de graisse qui produirait 79,5 gr. de glycogène. M. Bouchard a recherché si l'expérience confirmerait sa théorie, et il a constaté que les animaux sur lesquels ont porté ses essais ont augmenté de poids. Un lapin a été réfractaire à l'essai, une souris a indiqué une augmentation de 0,396 gr. par heure et par kilogramme, un chien a éprouvé une augmentation de 0,276 et 0,08 gr. par heure et par kilogramme. Tous ces animaux avaient été privés de nourriture pendant un et deux jours avant l'administration de la graisse. Après cette augmentation, il s'est produit une perte de poids. En conséquence la graisse a formé du glycogène, puis ce dernier a été attaqué et brûlé; de là, la perte de poids éprouvée à la suite de l'augmentation qui a été constatée (1).

(1) Cette thèse jusqu'à plus ample démonstration ne nous paraît pas soutenable. Nous ne voulons pas entrer ici dans tous les détails qu'une discussion trop étendue exigerait, mais nous nous permettrons quelques remarques.

D'abord chimiquement, le fait de la transformation EN BLOC des matières grasses en glycogène nous semble une hérésie. Comment un éther sel produirait-il par fixation *directe* d'oxygène un alcool ? Dans les composés de ce genre il y a deux restes, l'un alcoolique et l'autre acide qui sont combinés. Le reste alcoolique ne peut en fixant de l'oxygène produire qu'un composé plus oxygéné mais non un alcool ; quant au reste acide, il se comportera de même. Ce ne serait que par hydratation et par conséquent par un moyen qui n'est pas une fixation directe d'oxygène que les corps en question arriveraient à prendre la fonction alcool. Du reste, on peut bien, parmi le nombre presque illimité de réactions d'oxydation des corps gras, arriver à une formule plus vraisemblable qui indiquerait une augmentation de poids. Ainsi, par exemple, une molécule de graisse en fixant 46 atomes d'oxygène donne 3 molécules d'acide carbonique, 10 molécules d'acide acétique et 8 molécules d'acide butyrique ; la somme des poids des deux derniers acides est égale à 1304, et supérieure au poids de glycogène donnée dans la formule de M. Bouchard.

— Sur l'épandage et l'enfouissement du fumier de ferme. Note de M. P. P. Dehérain.

Les conclusions de cette note sont que le fumier exposé à l'air subit des déperditions considérables qu'on évite absolument quand on le soustrait à l'action de l'oxygène en l'enfouissant dans le sol.

— Observations de la planète D. Q. Witt (13 août 1898) faites à l'observatoire de Bordeaux (grand équatorial) ; par MM. Rayet, Picart et Courty.

— L'amputation interscapulo-thoracique (amputation du membre supérieur dans la contiguïté du tronc) dans le traitement des tumeurs malignes de l'extrémité supérieure de l'humérus. Note de M. P. Berger.

— Observations des comètes faites à l'observatoire de Rio de Janeiro (équatorial de 0,24 m.). Note de M. Cruls.

— Observations de la Comète 1898 (Perrine Chofardet), faites à l'observatoire de Besançon avec l'équatorial coudé. Note de M. Gruey.

— Sur la préparation et les propriétés des carbures doubles de fer et de chrome et de fer et de tungstène. Note de M. Williams.

D'autre part, pourquoi supposer que tout l'oxygène se porte exclusivement sur la matière grasse ? Ne savons-nous pas que dans l'organisme, comme *in vitro*, l'oxygène se fixe directement sur certains corps, par simple phénomène d'addition. Ainsi la benzine peut donner du phénol ; les acétones, les aldéhydes, des acides, les alcools, par substitution et addition, des acides encore ; les matières albuminoïdes des oxyprotéines ; les phénols, les polyphénols ; l'indigo et tant d'autres se comportent de même. Les sucres peuvent donner un grand nombre d'acide ; la glycérine qui est un alcool engendre aussi plusieurs acides ; certains acides eux-mêmes à l'état de sels alcalins forment dans l'organisme des carbonates par addition d'oxygène et dédoublement de la molécule. On peut donc citer une foule de réactions dans lesquelles l'oxygène s'ajoute aux substances sur lesquelles il agit. Outre cela il y a encore les phénomènes d'hydratation dans lesquels de l'eau s'introduit dans la molécule des composés ; cette eau, une fois fixée, ne pourra plus s'éliminer par les voies respiratoires ou autres, et, par suite, elle contribuera à augmenter le poids de l'animal, puisqu'au lieu de s'en aller elle restera rivée à la molécule avec laquelle elle est combinée. Tous les éthers se comporteront ainsi, il en sera de même des albuminoïdes, des nitriles, des amides, etc. Ajoutons que certains acides peuvent perdre de l'acide carbonique par simple hydratation ou par un procédé organique que nous ne connaissons pas, mais que nous réalisons dans les laboratoires, avec l'aide de la chaleur ; telles sont certaines classes d'acides cétoniques qui appartiennent à la première catégorie désignée ci-dessus et les acides mucique, tartrique, etc., qui donnent les acides pyromucique, pyrotartrique et pyruvique. Enfin la production d'eau n'est pas toujours le résultat d'une oxydation, mais d'une déshydratation ; telle est la formation des éthers, la transformation du glycocolle en acide hippurique, celle des peptones en albumines, etc. Par conséquent, pas plus la formation d'acide carbonique que celle d'eau ne sont dans tous les cas corrélatives d'une absorption d'oxygène.

Voici ce que la chimie nous apprend. Quant à la physiologie elle nous démontre aussi que l'hypothèse de M. Bouchard ne saurait être admise. En effet, si la réaction de transformation de la graisse en glycogène était exacte, nous trouverions un déficit énorme de calories. Prenons, par exemple, le sujet qui a augmenté de 40 grammes et pesait 86 kilogrammes. Cet individu devait donc, pour maintenir son équilibre normal de température, dégager, 2752 calories en 24 heures soit 114,66 cal. par heure. Or, examinons ce qui se passerait avec la théorie de M. Bouchard. L'étude thermique des oxydations incomplètes conduit au théorème suivant : L'oxydation incomplète d'un principe immédiat par l'oxygène libre dégage une quantité de chaleur égale à la différence entre la chaleur de combustion du principe immédiat et celle des produits actuels de sa transformation. Il résulte de ce principe que 860 grammes de matière grasse n'auront dégagé que 1199 calories. Si l'on retranche ce nombre de 2752 on a un déficit considérable. Il faudrait qu'un homme absorbât en un jour 860 grammes de graisse pour développer 1199 calories et avec cela il se refroidirait à raison de 0°928 par heure. Dans ces conditions, où prendrait-il les calories qui lui manquent ? Si c'est sur les albuminoïdes, il en détruirait 378,78 gr. Ou sur les matières sucrées et hydrate de carbone ? Il en faudrait autant pour rétablir l'équilibre Du reste comme tout l'oxygène se trouve consommé par la graisse, il n'en trouverait plus pour brûler les substances ci-dessus qui n'ont été que dédoublées par des actions hydratantes. On arrive donc à ce résultat que les graisses au lieu d'économiser les albuminoïdes ne feraient qu'en hâter la destruction.

Il existe encore une autre objection. Dans ses expériences M. Bouchard a oublié de doser l'oxygène absorbé, ainsi que la quantité d'acide carbonique, d'eau et d'urée sécrétée. Il y avait là un renseignement précieux à avoir ; mais comme nous ne le possédons pas, tâchons d'y suppléer. L'homme sur lequel il a expérimenté était dans un bon état de santé, ses fonctions s'accomplissaient sans doute normalement. Or, s'il en était ainsi, son quotient respiratoire devait se rapprocher de l'unité et être égal à 0,84 environ, c'est-à-dire qu'il devait absorber 744 grammes d'oxygène et rendre 867 d'acide carbonique en 24 heures. Il résulte de là qu'en une heure il a consommé 31 d'oxygène et exhalé 36,12 d'acide carbonique ; or, comme l'acide carbonique doit provenir de la graisse oxydée, ce poids d'acide carbonique correspond à 100 grammes environ de graisse qui donnent 150 grammes de glycogène environ : Nous sommes bien loin de 40 grammes. Nous avons pris 31 grammes d'oxygène, mais en nous servant de 40 grammes, qui est le poids absorbé en réalité (d'après M. Bouchard, puisque c'est l'oxygène absorbé qui seul a pu déterminer l'augmentation de poids), nous arrivons à 165,64 de graisse qui donne 248,46 de glycogène. Ainsi, en poussant un peu loin la discussion, on tombe dans l'absurdité.

Enfin nous disons plus haut que M. Bouchard aurait dû déterminer le quotient respiratoire de ses sujets ; il aurait trouvé un chiffre inadmissible, soit 0,223. Or il est démontré que dans l'état de jeûne, ce coefficient reste constant et égal à environ 0,80.

Pour nous résumer, nous disons que ni chimiquement, ni physiologiquement, l'hypothèse de M. Bouchard n'est admissible Son équation n'est que le résultat d'un jeu de formules, et il a choisi celle qui répondait à sa théorie, incapable du reste de se rendre compte des hérésies chimiques auxquelles elle aboutissait. Il a négligé le fait capital et qui domine tout le phénomène de la transformation des matières grasses, je veux dire leur saponification. La glycérine, qui se produit, peut seule en tant que dérivé des corps gras donner naissance a du sucre ou ses analogues. Quand les chimistes, M. Berthelot entre autres, admettent la possibilité de la formation d'hydrates de carbone au moyen des graisses, il ne considèrent que l'un des dérivés de ces graisses : la glycérine. Du reste, les recherches de Fischer ont confirmé cette opinion, et l'hypothèse, longtemps acceptée de la transformation de la glycérine en sucre, est une réalité.

$$2C^3H^8O^3 + O^2 = C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$$

C'est donc la glycérine seule qui peut, dans l'oxydation des corps gras, donner des produits hydrocarbonés ; les acides qui éthérifient cet alcool ne peuvent intervenir, et n'interviennent pas dans la formation des sucres par fixation directe d'oxygène.

Nous prierons l'élève de M. Moissan et M. Moissan lui-même de retire le titre des notes qu'ils présentent, car nous trouvons un carbure de fer et de *molybdème* et non un carbure de fer et de tungstène. Les deux carbures doubles, toujours obtenus au four électrique, présentent une composition incertaine, aussi qu'il nous soit permis de ne pas insister sur des composés dont on ne peut indiquer la composition. Que l'auteur et son maître avouent qu'ils n'ont obtenu que des mélanges dont ils n'ont rien su tirer de bon.

— Nouvelles combinaisons de la phénylhydrazine avec certains sels métalliques. Note de M. Pastoureau.

La phénylhydrazine se combine au chlorure de bismuth et à l'azotate de ce métal pour donner des composés répondant aux formules $BiCl^3,6(Az^2H^3C^6H^5)$ et $(AzO^3)^3Bi,6(Az^2H^3C^6H^5)$. Les sulfates de zinc et de manganèse donnent de même des composés représentés par la formule générale $SO^3M.2(Az^2H^3C^6H^5)$.

— Sur la viviparité d'une annélide polychète (*Dodecaceria Concharum*. Œrsted forme A). Note de MM. Mesnil et Caullery.

— Sur l'impression tactile due au contact d'une succession de reliefs représentant un objet mobile dans ses différentes positions. Note de M. Dussaud.

Séance du 10 octobre. — Observations sur la transformation supposée de la graisse en glycogène. Note de Berthelot.

Le lecteur a vu par la Note que nous avons ajoutée à la Communication de M. Bouchard, combien l'hypothèse et la théorie qui y étaient exposées nous paraissaient inadmissibles. M. Berthelot, comme nous, n'admet pas la thèse de son confrère de l'Institut et fait valoir à peu près les mêmes arguments que nous. Certes, tous les chimistes et tous les physiologistes seront de notre avis, et nous sommes heureux de nous être rencontrés en cette occasion avec M. Berthelot.

— Préparation et propriétés de l'azoture de calcium. Note de M. Moissan.

Cet azoture se prépare par l'action de l'azote sur le calcium cristallisé (?) au rouge sombre ; la réaction a lieu avec incandescence. A 1200°, le produit obtenu est cristallisé. Il réagit vivement sur le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, le soufre et le phosphore. Avec l'alcool anhydre, il fournit de l'éthylate de calcium et de l'ammoniaque (?) ; avec l'eau il donne aussi de l'ammoniaque. (A quand la formation d'une Société pour la fabrication de l'ammoniaque avec l'azoture de calcium ?).

— M. Knuchell adresse, de Neuchâtel (Suisse), un mémoire relatif à une « méthode curative de la lèpre et autres maladies infectieuses ».

M. le Secrétaire perpétuel dépose sur le Bureau, au nom de M. Venukoff, le Tome IV des mémoires de la section topographique de l'Etat-Major général de Russie.

— Observations de l'essaim des Perséides, faites à Athènes. Note de M. Eginitis.

— Sur l'intégration du problème restreint des trois corps avec la première puissance de la masse troublante. Note de MM. Perchot et Ebert.

— De l'énergie d'un champ magnétique. Note de M. Pellat.

— Sur un nouvel iodure de tungstène. Note de M. Defacqz.

Par l'action de l'acide iodhydrique liquide sur l'hexachlorure de tungstène, on obtient un tétraiodure (?).

— Sur le bioxyde de tungstène cristallisé et sur un tungstate tungsto-lithique. Note de M. Hallopeau.

Depuis longtemps, M. Hallopeau travaille sur les dérivés du tungstène et sur les tungstates. Il est parvenu à préparer le bioxyde de tungstène cristallisé que l'on n'obtenait jusqu'à présent qu'à l'état amorphe. Pour cela il a décomposé par la chaleur à une température voisine de la fusion du verre du paratungstate de lithium en présence d'un courant d'hydrogène. En même temps il a contrôlé la formule d'un bronze de tungstène donnée par Knorre et qui n'est autre chose qu'un tungstate tungstolithique. Le composé répond bien à la formule indiquée par Knorre, sa composition est représentée par $Li^2OTuO^3 + TuO^23TuO^3$.

— Etude thermique du sous-oxyde et du bioxyde de sodium. Note de M. de Forcrand.

On a la série suivante :

$$Na^2 + O\tfrac{2}{3} = + 67,62 \text{ cal.}$$
$$Na^2 + O = + 100,40 \text{ »}$$
$$Na^2 + O^2 = + 119,79 \text{ »}$$

— Sur les combinaisons du chlorure de lithium et de la méthylamine. Note de M. Bonnefoi.

Les chlorures de lithium et de méthylamine donne des chaleurs de dissolution représentées par les nombres ci-dessous.

$LiCl + C^6H^5Az$	+ 13,82 cal.
$LiCl + 2^6CH^5Az$	+ 12,06 »
$LiCl + 3^6CH^5Az$	+ 10,81 »

La formule de Clapeyron donne des chiffres presque identiques à ceux de l'expérience.

— Sur le phène tribromé 1. 3. 5. triiodé 2. 4. 6. Note de M. Istrati.

On traite 250 grammes de phène tribomé par 300 centimètres cubes d'acide sulfurique (1,84) dans un appareil à réflux, terminé par un flacon vide, suivi d'un laveur à soude. On chauffe quotidiennement dix heures pendant six ou sept jours, en ajoutant pendant ce temps 200 grammes d'iode pulvérisé. Quand presque tout l'iode a été absorbé par la réaction, on arrête. On verse dans de l'eau et on laisse déposer. L'acide abandonne à l'eau un peu de francéine, qui ne se produit pas en trop grande quantité ; il n'y a pas non plus formation de dérivé sulfoné. Le corps solide, qui est un mélange de dérivés iodés du phène tribromé est pulvérisé, lavé à la potasse pour enlever la francéine, puis épuisé avec l'alcool. On reprend par le chloroforme la partie insoluble ; il reste un corps qui, après nouvelle extraction dans le même dissolvant, est assez pur : c'est le phène tribomé 1 : 3 : 5 : triiodé 2. 4. 6. C'est un corps jaune d'or cristallisant en petites aiguilles fusibles à 322°. C'est un corps très résistant.

— Sur une quinoléine diiodée. Note de M. Istrati.

En employant la méthode d'ioduration indiquée ci-dessus pour les phènes tribromés, on obtient un mélange de quinoléines iodées. La partie qui s'est précipitée quand on traite le produit de la réaction par l'eau est purifiée comme il a été dit ci-dessus pour le phène, le résidu après le traitement à la potasse est extrait avec de l'alcool. On obtient des cristaux de quinoléine biiodée fusible à 164°-165°. Ce corps est très soluble dans l'eau, surtout dans le chloroforme. Ses sels se dissocient facilement par l'eau. La partie insoluble dans l'alcool, traitée par le chloroforme, cède à ce dernier un mélange de quinoléines, iodées. La liqueur aqueuse qui a été séparée du précipité obtenu par traitement du produit de la réaction par l'eau, neutralisée par l'eau de chaux et distillée dans la vapeur d'eau, donne de la quinoléine et de la quinoléine iodée. Cette dernière fond à 100-102° ; son chloroplatinate traité par l'eau chaude donne deux sels, dont l'un soluble dans l'eau à chaud cristallise en fines aiguilles orangées fusibles à 228°C en se décomposant, tandis que l'autre insoluble fond entre 230-260°.

— Sur les acides phényl et phénylène phosphoriques. Note de M. Genvresse.

On obtient l'acide phénylphosphorique en mélangeant des poids équimoléculaires d'anhydride phosphorique et de phénol. La masse s'échauffe et l'on met au bain d'huile à 180°. La masse visqueuse est traitée par le benzène bouillant, le résidu est traité par l'eau qui abandonne dans le vide sur l'acide sulfurique des cristaux blancs devenant gris par le temps et fusibles à 89°. C'est l'acide phénylphosphorique. On opère de la même façon mais en chanffant à 280 avec les polyphénols, spécialement l'hydroquinone qui donne l'acide phénylène-diphosphorique en cristaux fusibles à 168°-169°.

L'acide oxyphénylphosphorique s'obtient en chauffant dans le vide de la pyrocatéchine avec un poids équimoléculaire d'anhydride phosphorique. On distille, il passe à 300° sous 20 millimètres un corps qui se solidifie par refroidissement. Purifié par le procédé indiqué ci-dessus, il donne des aiguilles fusibles à 139°. Il se copule avec les diazos pour donner des colorants. Avec le diazo de l'acide sulfanilique 1 : 4 il donne une matière colorante qui ne teint pas sur mordants métalliques, mais teint la soie en jaune.

— Dosage volumétrique de l'aldéhyde éthylique. Note de M. Rocques.

Mode opératoire. — On prépare les solutions suivantes :

1° Solution S. — Sulfite neutre de soude pur	. . . .	12,6 grammes
Faire dissoudre dans eau	. . . .	400 »
Ajouter acide sulfurique normal	. . . .	100 centimètres cubes

Compléter le volume à un litre avec de l'alcool à 96°.

On filtre le lendemain pour séparer les cristaux de sulfate de soude formés.

2° *Solution* I. Solution normale décime d'iode dans l'iodure de potassium.

1 cc. de cette solution correspond à 0,0032 gr. d'acide sulfureux et à 0,0022 d'aldéhyde éthylique On titre la liqueur S au moyen de la liqueur I en présence de l'amidon. Si le sulfite est pur, 10 centimètres cubes exigent 20 centimètres de la liqueur I.

Pour doser l'aldéhyde dans une solution alcoolique, on place 10 centimètres cubes de celle-ci dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, on ajoute 50 centimètres cubes de solution S., on complète à 100 centimètres cubes avec de l'alcool à 50°C. pur. On prépare de même dans un ballon de 100 centimètres cubes une solution de 50 centimètres cubes de liqueur S., l'on complète à 100 centimètres cubes avec de l'alcool à 50°C pur. On laisse en repos jusqu'au lendemain à la température ordinaire. Au bout de ce temps, on agite de nouveau ; on prélève 50 centimètres cubes de chacun des deux liquides, sur lesquels on effectue le titrage de l'acide sulfureux libre, au moyen de la liqueur I ; on additionne d'un peu d'eau pour avoir d'une façon franche la fin de la réaction au moyen de l'amidon. La différence entre le nombre de centimètres cubes de liqueur I employés pour le ballon témoin et celui contenant de l'aldéhyde donne au moyen d'un calcul très simple le poids de cette dernière. Si la liqueur aldéhydique contient moins de 1 °/₀ d'aldéhyde, on étend les solutions S et I. Pour une teneur de 0,5 °/₀ d'aldéhyde, on diluera la solution S de son volume d'alcool pur à 50°, et l'on emploiera la liqueur N/20 d'iode, etc.

— De l'air et de l'eau comme facteurs de l'alimentation chez divers Batraciens. Note de M. Jourdain.

L'auteur a constaté ce fait que le jeune têtard apode au moment où il sort de l'œuf pèse plus que l'œuf qui lui a donné naissance. Or, comme cet animal ne reçoit pas de nourriture, puisque le mâle autour duquel les œufs sont enroulés ne leur sert que de support, il n'a pu prendre sa nourriture qu'au milieu ambiant.

— Sur la composition et la valeur alimentaire des haricots indigènes. Note de M. Balland.

Voici la composition des haricots indigènes.

	Minimum		Maximum	
	Etat normal	Etat sec	Etat normal	Etat sec
Eau	9	0,00	14,40	0,00
Matières azotées	17	19,61	22,10	22,80
» grasses	1,10	1,26	1,90	2,16
» sucrées et amylacées	52 22	61,00	62,56	71,52
Cellulose	2,15	2,50	6,65	7,57
Cendres	2,25	2,61	6,65	7,77

Le poids de 100 grains est compris entre 23,80 et 98,70 gr. et la décortication donne 6,2 à 9 gr., d'enveloppe pour 93,8 à 90,8 d'amande. Il résulte de ces analyses qu'il serait préférable de rechercher les espèces à petits grains qui sont plus riches en azote et qui perdent plus vite leurs excès d'hydratation.

M. Desjardins adresse quelques indications sur une aurore boréale observée à Guingamp le 9 septembre 1898.

— M. Clère adresse un mémoire relatif au rôle de l'électricité dans la nature.

Séance du 17 octobre. — Sur un alliage antique. Note de M. Berthelot.

Un objet métallique, présentant la forme d'un macaron, trouvé dans des fouilles relatives à l'époque gallo-romaine, a été soumis à l'analyse. Il renferme du cuivre, de plomb et de petites quantités d'étain et de zinc. Il est recouvert d'une patine d'oxyde de cuivre qui, lorsqu'on l'enlève, laisse entrevoir un métal rouge avec des parties jaunes éclatantes : ce qui a fait penser qu'il avait été primitivement doré : or il n'en est rien, c'est le corps de l'alliage qui présente la couleur jaune.

— Recherches physiologiques sur la contraction du *sphincter ani*. Note de MM. Arloing et Chantre.

M. Poincaré fait hommage à l'Académie du Tome III de son Ouvrage intitulé. « Des méthodes nouvelles de la mécanique céleste ».

— Sur le résultant de deux équations. Note de M. Gordan.

— Sur les équations différentielles de second ordre à points critiques fixes. Note de M. Painlevé.

— Sur la variation des constantes diélectriques avec la température. Note de MM. Pellat et Sacerdote.

— Sur la durée de l'émission des rayons de Röntgen. Note de M. Henri Morize.

La moyenne de cinq expériences a donné pour la durée de l'émission totale des rayons de Röntgen $0^s,00109$, pour celle d'émission partielle $0^s,000082$. L'intervalle entre chaque émission partielle est en moyenne de $0^s,00033$.

— Sur une nouvelle action subie par la lumière traversant certaines vapeurs métalliques dans un champ magnétique. Note de MM. Macaluso et Corbino.

Il résulte de cette note que le plan de polarisation primitif a subi, dans le passage de la lumière à travers les vapeurs de sodium influencées par le champ, une rotation croissant d'une façon continue de l'extérieur vers le bord de la raie.

— Sur un nouvel hydrate d'oxyde salin de chrome. Note de M. Baugé.

Cet hydrate a été obtenu en décomposant par l'eau bouillante le carbonate double de chrome et de sodium. Il contiendrait 4 molécules d'eau, il est très-instable et se décompose en donnant un hydrate jaune brun à 3 molécules d'eau (?)

— Action du sodammonium sur l'arsenic. Note de M. Hugot.

L'action du sodammonium en excès sur l'arsenic donne un composé rouge brique répondant à la formule $AsNa^3$. AzH^3.

— Recherches sur les boracites iodées. Note de M. Allaire.

En faisant réagir les vapeurs d'iodure d'un métal sur le borate correspondant, en ne dépassant pas la température de fusion du verre et en opérant dans un courant d'acide carbonique sec, on obtient une boracite iodée.

De cette manière ont été préparées les boracites suivantes :

Boracite iodée de magnésium $6MgO$. $8BoO^3MgI^2$ en cubes et tétraèdres incolores.

Boracite de zinc, même formule, cristallise en tétraèdres.

Boracites de cadmium de fer, de manganèse, de nickel et de cobalt.

— Sur la solubilité du camphre. Note de MM. Istrati et Zoharia.

Du camphre introduit en petits morceaux dans de l'acide chlorhydrique concentré se dissout en grande quantité. Si on laisse refroidir et si l'on filtre à travers du coton de verre, on obtient une solution claire faiblement colorée en jaune. En ajoutant un peu d'eau, il se forme un petit précipité qui se dissout dans un excès du même liquide, le corps se sépare probablement en camphre et acide chlorhydrique, le camphre se dissolvant dans un excès d'eau. Au contact de l'acide chlorhydrique, le camphre a dû former un chlorhydrate de camphre. En saturant à 0° de l'acide chlorhydrique, on obtient une solution très concentrée, sirupeuse, dans laquelle on a trouvé 40,276 gr., de camphre dans 100 centimètres cubes. Le moindre excès de chaleur, par exemple la température de la main, fait troubler la solution obtenue à 0°.

— Recherches sur les lampes électriques à incandescence chargées d'un mélange de grisou et d'air au maximum d'explosivité. Note de MM. Couriot et Meunier.

Il résulte de cette note qu'avec des lampes de 10 bougies et 45 volts et de 10 bougies et 15 volts, dont le filament n'était pas brisé préalablement on n'a pas pu obtenir l'explosion du mélange de grisou le plus explosif.

— Sur la transformation de la graisse par oxydation directe. Note de M. Hanriot.

Pour répondre par une expérience directe à la théorie de M. Bouchard qui admet que l'augmentation de poids d'un individu à jeun est due à la transformation des graisses en glycogène par suite d'un phénomène d'oxydation qui se produirait aux dépens de l'oxygène de l'air absorbé par l'individu en question, M. Hanriot a cherché à oxyder directement de la graisse bien purifiée, au moyen d'un courant d'ozone. Il est arrivé à fixer de l'oxygène jusqu'à 23 % du poids de la matière grasse ; mais il n'a, dans aucun cas, obtenu d'hydrate de carbone, soit du glycogène, soit un produit plus ou moins complexe, appartenant à cette série de composés. Il a simplement constaté la présence certaine d'acide acétique, et celle de l'acide butyrique, mais ce dernier acide n'a pu être mis en évidence d'une façon catégorique [1].

(1) Cette expérience de M. Hanriot confirme ce que nous avons dit au sujet de la communication de M. Bouchard. Nous avons admis qu'il pouvait se former avec beaucoup de probabilité de l'acide acétique et de l'acide butyrique. Nous avons expliqué pourquoi il ne pouvait se former de dérivés des sucres. Nous sommes même étonnés que M. Hanriot ait pu supposer un seul instant que l'oxydation directe des corps gras pouvait comprendre des hydrates de carbone.

— Sur la cause de la structure spiralée de la racine de certaines Chénopadées Note de M. G. Fron.

— Sur le *Blepharopoda fauriana*, crustacé anomoure de la famille des Hippidés. Note de M. E. L. Bouvier.

— Anatomie et fonctions physiologiques des organes arborescents ou poumons aquatiques de quelques Holothuries. Note de M. Bordas.

— Les filons granulitiques et pegmatiques des contacts granitiques de l'Ariège. Leur importance théorique. Note de M. A. Lacroix.

— Circulation des eaux dans le glacier du Rhône. Note de M. Forel.

— Résultats d'un sondage de la haute atmosphère (ascencion du 23 août 1898). Note de MM. Hermite et Besançon.

M. Levat adresse une note « sur les actions réciproques des aimants et des diélectriques ».

M. Farreras adresse, de Saragosse, une note « sur la valeur thérapeutique du traitement du tétanos, selon le procédé de M. Wassermann ».

Séance du 24 octobre. — Sur les intégrales doubles de seconde espèce dans la théorie des surfaces algébriques. Note de M. Picard.

— Propriétés du calcium. Note de M. Moissan.

Voici les points principaux : Le calcium est blanc (?). Il fond à 760°. Sa densité est égale à 1,87 (à quelle température ?). Fondu il raye le plomb. Il se comporte comme un réducteur énergique. Au rouge il forme avec le gaz ammoniac un calcium ammonium.

— Sur la décomposition par le chlorure d'aluminium d'un carbure saturé linéaire. Note de MM. Friedel et Gorgeu.

Le chlorure d'aluminium exerce une action décomposante sur certains hydrocarbures. Cette action est connue, mais il s'agissait de la généraliser pour pouvoir se rendre compte s'il ne serait pas possible d'arriver à déterminer la constitution d'un hydrocarbure en le soumettant à l'action du chlorure d'aluminium. L'hexane, qui a fait l'objet d'une première recherche, donne du pentane en perdant CH^3 qui est remplacé par un atome d'hydrogène. Le pentane à son tour peut se transformer en butane qui probablement fournirait du propane. En même temps que ces hydrocarbures, il s'en forme qui sont plus riches en carbone que l'hexane ; cependant ces derniers n'ont pu être déterminés jusqu'à prrésent à cause de leur trop faible quantité.

— Sur le mode particnlier de formation du pollen chez les *Magnolia*. Note de M. Guignard.

— Extension du n° 162 des *Disquisitiones arithmeticæ* de Gauss. Note de M. de Jonquières.

— M. Appell est adjoint à la Commission du prix Fourneyron.

— M. Poincaré présente à l'Académie le tome XII des œuvres complètes de Laplace.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance la thèse que M. Délépine vient de présenter à la Faculté des Sciences de Paris sous le titre « Amines et amides dérivées des aldéhydes ».

— M. Hatt présente la feuille nouvellement gravée de la carte hydrographique des côtes de Corse, comprenant les environs de Saint-Florent sur la côte ouest et ceux de Bastia sur la côte est.

— Observations de la Comète de Brooks (1898 oct. 20) faites à l'observatoire de Paris (équatorial de la Tour de l'Ouest). Note de M. Bigourdan.

— Sur les intégrales intermédiaires des équations du second ordre. Note de M. Goursat.

— Sur les points singuliers situés sur le cercle de convergence et sur la sommation des séries divergentes. Note de M. Leau.

— Mesure de vitesse du son. Note de M. Frot.

La vitesse du son dans l'air à 0° a été trouvée égale à 330,6 m., par seconde. Elle a été déterminée en opérant soit directement à l'aide de chronomètre à pointage, soit automatiquement à l'aide de vibrateurs électriques et de chronographes de chute.

— Sur les sons des cordes. Note de M. Guillemin.

— Sur le poids atomique du tellure en relation avec les proportions multiples des poids atomiques des autres corps simples. Note de M. Wilde.

M. Metzner dans ses recherches sur le poids atomique du tellure a trouvé pour une première série de déterminations le nombre 127,9 et pour la seconde 128,01. Ces valeurs se rapprochent de celle donnée par Dumas et qui est égale à 128. Or, si l'on en réfère à la proposition de Dumas, ont voit que « dans trois corps simples de la même famille, l'équivalent du corps intermédiaire est toujours la moitié de la somme des équivalents des deux corps extrêmes ». Ainsi, dans la triade soufre, sélénium, tellure, les équivalents sont 16,40 64. Or, ici d'après les données de M. Metzner, l'équivalent du tellure serait bien 64 ou le poids atomique 128, car $\frac{64+16}{2} = 40$ qui est bien l'équivalent du sélénium. En conséquence, la loi de multiplicité des poids atomiques ou des équivalents est ici confirmée.

— Sur les positions du tellure et de l'iode dans les systèmes périodiques des éléments. Note de M. Wilde.

Dans cette note l'auteur montre que la loi de périodicité des éléments conduit parfois à des absurdités. Ainsi cette loi exige que le tellure ait un poids atomique inférieur à l'iode : or, puisqu'il est égal à 128, on doit placer l'iode dans la famille du soufre et le tellure dans celle du chlore et du brome. C'est absurde, ou alors il n'y a pour ces deux éléments aucune place dans le système périodique. M. Wilde signale encore d'autres incohérences de se système qui font qu'il ne saurait être adopté malgré quelques faits qui ont paru le confirmer Quoi qu'il en soit, il n'y a que les arrangements des éléments en familles qui puisse diriger dans la classification de ces éléments. Nous nous permettrons quelques réflexions à propos de cette note, car nous admettons absolument que M. Wilde a raison dans ses critiques. En effet, l'étude des éléments a démontré que certains parmi eux avaient des propriétés semblables,

ce qui établit entre eux un lien de parenté. Or, parce que, parmi ces éléments, il y en aurait dont le poids de l'atome présenterait une certaine analogie avec ceux d'autres éléments dont ils diffèrent par leurs principaux caractères chimiques, il faudrait les séparer de ceux auxquels ils ressemblent le plus pour les placer à côté de ceux avec lesquels ils n'ont d'autre lien commun que leur poids atomique. Il y a là quelque chose qui choque absolument. Du reste, en chimie organique, n'y a-t-il pas des corps très éloignés comme poids atomiques, et qui sont pourtant réunis dans un même groupe. Ainsi, si nous prenons les alcools, ne trouvons nous pas dans cette classe des corps dont le poids atomique est très différent, qui sont rangés dans la même famille parce qu'ils ont tous des propriétés caractéristiques communes ? A côté de cela, ne trouvons-nous pas des composés qui ont le même poids atomique et qui cependant sont bien différents par leurs propriétés chimiques ? Citons, par exemple, le formiate d'éthyle ; il a le même poids atomique que l'acide propionique et cependant il serait absurde de les placer dans la même famille. Du reste il n'est jamais venu à l'idée de personne de placer la baleine et le bœuf dans la même famille, et cependant ils appartiennent tous les deux à la classe des mammifères. Les éléments ont des caractères particuliers qui permettent de les distinguer et d'en faire des entités propres, mais ils possèdent encore des caractères généraux qui les rattachent à d'autres éléments. Le poids atomique est un caractère particulier comme la densité, et ne peut servir de base à une classification naturelle.

— Sur l'amalgame de calcium. Note de M. Ferée.

En décomposant par l'électrolyse des poids égaux d'eau et de chlorure de calcium cristallisé par un courant de 2,5 amp. par centimètre carré d'électrode mercurielle, l'auteur a obtenu un amalgame de calcium liquide qui, distillé dans le vide, donne un amalgame solide. Ce dernier est poreux, d'un gris blanchâtre, il s'oxyde rapidement à l'air. Il ne perd pas tout son mercure même en le distillant au rouge sombre dans un courant d'hydrogène ; dans ce cas il n'y a pas formation d'hydrure. Mais si on le chauffe dans un courant d'azote, il donne de l'azoture de calcium Ca^3Az^2 déjà obtenu par M. Maquenne.

— Action des sulfates métalliques sur le paratungstate de potassium. Note de M. Hallopeau.

Le paratungstate de potassium, comme celui de sodium, donne avec les sulfates métalliques des paratungstates doubles. On obtient ces sels doubles en mélangeant des solutions de poids équimoléculaires des deux composés paratungstate et sulfate. De cette manière ont été préparés les paratungstates de potassium et de magnésium $12TuO^35\left(\frac{2}{3}K^2O+\frac{1}{3}MgO\right)+24H^2O$, de potassium et de manganèse $12TuO^33K^2O$ $2MnO + 16H^2O$ qui sout cristallisés. Celui de zinc est souillé de paratungstate de potassium qui cristallise en même temps que lui : celui de cadmium est amorphe.

— Sur les amines et les amides dérivées des aldéhydes. Note de M. Delépine.

Il résulte de cette note que les aldéhydes, qui en se combinant à l'ammoniaque pour former des dérivés ammoniacaux engendrent moins de chaleur que l'acide chlorhydrique en se combinant avec cet alcali, donneront des composés qui seront décomposés par HCl. Si le contraire a lieu, ce sont les aldéhydes qui décomposeront le chlorure d'ammonium. L'expérience confirme cette règle établie par la thermochimie. L'héxaméthylène-amine tient le milieu entre une hydramide et une glyoxalidine.

— Sur les changements de composition qu'éprouvent les graines oléagineuses au cours de la germination. Note de M. Maquenne.

— Contribution à la biologie des levures de vin. Note de M. Cordier.

— Les caractères spécifiques du champignon du muguet (*Endomyces Albicans*). Note de M. Vuillemin.

— Sur la place des Phoronidiens dans la classification des animaux et sur leurs relations avec les vertèbres. Note de M. Roule.

— Sur l'appareil respiratoire des larves des hyménoptères entomophages. Note de M. Seurat.

— Sur un organe non décrit, et servant à la fermeture du réservoir du venin, et sur le mode de fonctionnement de l'aiguillon chez les Fourmies. Note de M. Janet.

— Nouvelles observations dans la grotte et la rivière souterraine de Han-sur-Lesse (Belgique). Note de M. Martel.

Séance du 31 octobre. — Remarques sur la polarisation rotatoire magnétique et sur sa dispersion anormale, à l'occasion d'une expérience nouvelle de MM. Maialuso et Corbino par M. H. Becquerel.

— Particularités relatives à l'innervation et aux propriétés physiologiques générales des nerfs du *Sphincter ani.* Note de MM. Arloing et Chantre.

Le Comité du Monument Pasteur à Lille informe l'Académie qu'il a décidé d'ajourner l'inauguration de la statue et de l'Institut Pasteur.

— Sur les fonctions divergentes et les fonctions définies par un développement de Taylor. Note de M. Le Roy.

— Une propriété d'une intégrale première des équations de la dynamique à deux variables et à potentiel homogène. Note de MM. Ebert et Perchot.

— Sur le rapport γ des deux chaleurs spécifiques des gaz ; sa variation avec la température. Note de M. Leduc.

— Nouvel appareil pour mesurer la lumiuosité. Note de M. Onimus.

— Action de la phénylhydrazine sur l'acide chloranilique. Note de M. Descomps.

On fait dissoudre dans l'alcool à 80° 2,45 gr., (1 molécule) d'acide chloranilique et l'on verse goutte à goutte cette solution dans 3 molécules de phénylhydrazine préalablement dissoute dans 25 à 30 centimètres cubes du même alcool. Peu à peu il se dépose des cristaux que l'on lave avec de l'alcool à 45°. Le produit est constitué par des cristaux fins brillants de couleur brun violacé, se présentant sous forme de prismes rhombiques. Ils répondent à la formule $C^6Cl^2O^4$. $2(C^6H^5AzH — AzH^2)$.

— Recherche et présence d'un ferment protéohydrolytique dans les champignons. Note de MM. Bourquelot et Herissey.
— De l'influence de la température sur la détermination du sexe Note de M. Marin Molliard.
— Caractères de la vie ralentie des bulbes et des tubercules. Note de M. Leclerc du Sablon.
— Les roches à axinite (limurites) des contacts granitiques des Hautes-Pyrénées. Note de M. Lacroix.
— Etude expérimentale de la sédimentation souterraine. Note de M Stanislas Meunier.
— Sur la tectonique des terrains secondaires du sud de la Montagne-Noire. Note de M. Nickelès.
— L'absorption du mercure par les leucocytes. Note de M. H. Stassano.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÉS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 12 octobre 1898

Après l'examen de diverses communications peu inséressantes et la lecture d'une lettre de M. Paul Doumer sur un succédané du cachou, que nous avons publié dans le *Mercure Scientifique*, (octobre 1898, p. 458), nous arrivons aux communications suivantes.

Dosage de l'indigotine fixée sur tissu. — M. Albert Scheurer présente une note décrivant un nouveau moyen colorimétrique de dosage de l'indigotine fixée sur tissu. Ce procédé repose sur la dissolution du tissu bleu cuvé dans l'acide sulfurique à 53° B. et à froid. La dissolution de la cellulose dans l'acide sulfurique à 53° B. le colore extrêmement peu et reste plusieurs jours dans le même état. Le comité demande l'impression de cette note au Bulletin.

Méthode actinométrique pour déterminer la solidité des couleurs à la lumière. — M. le secrétaire donne lecture d'un travail très étendu de M. Dosne sur une méthode actinométrique pour déterminer la solidité des couleurs à la lumière.

Le comité renvoie l'examen de ce mémoire à MM. Albert Scheurer, Cam. Schœn et Eug. Wild.

Crêpage de la laine. — Pli cacheté N° 993 de M. Eug. Grandmougin, déposé par MM. Frères Kœchlin le 30 juillet 1897. Ce genre de crêpage, destiné à produire des bouillonnés, consiste à imprimer sur laine une solution concentrée de sel d'étain.

Mercerisage de coton par impression de chlorure de zinc. — Pli cacheté N° 1000 de M. Eug. Grandmougin, déposé par MM. Frères Kœchlin le 30 octobre 1897. Ce pli mentionne que l'auteur a obtenu au moyen du chlorure de zinc les mêmes effets que ceux obtenus jusqu'alors au moyen de soude caustique.

Crêpage de tissus de laine par impression de chlorure de zinc. — Pli cacheté N° 1001 de M. Eug. Grandmougin, déposé par MM. Frères Kœchlin le 30 octobre 1897.

Le procédé indiqué pour le crêpage du coton dans le pli précédent s'applique aussi bien à la laine, le retrait se produit pendant la suspension à l'étendage, plus rapidement par un court vaporisage. Ce pli renferme quelques observations sur le crêpage de la soie et des tissus mélangés dans lesquels l'impression de chlorure de zinc permet de dissoudre la soie.

L'ouverture de ces trois plis a été demandée par MM. Frères Kœchlin à la suite de la publication d'un brevet, pris récemment par M. Siefert, sur un procédé identique de crêpage de la laine par le chlorure de zinc. Le comité demande l'impression de ces trois plis cachetés au Bulletin.

Nouveau traité sur la soie. — MM. Benjamin Bauer et Henri Schmid ont examiné l'ouvrage de M. Henri Silbermann *Die Seide, ihre Geschichte, Gewinnung und Verarbeitung.* Cette publication répond entièrement aux exigences modernes et présente sous tous les rapports un grand intérêt. Les rapporteurs proposent de décerner à l'auteur une médaille d'argent à titre de récompense. Le comité demande à la Société d'approuver ces conclusions.

Echantillons de teinture sur mordants métalliques. — M. Nœlting présente des échantillons de teinture d'un grand nombre de matières colorantes sur mordants métalliques ; ce travail a été exécuté par M. Gandourine.

Nomination de nouveaux membres. — Sur la proposition de M. Nœltineg, le comité demande de s'adjoindre MM. Oswald et B. Bauer.

ERRATUM

Dosage de la glycérine, par MM. Richardson et Jaffé. — Dans l'article publié sous ce titre par le *Journal of the Society of Chemical Industry* (avril 1898) et reproduit par le *Moniteur Scientifique* (août 1898), deux erreurs se sont glissées dans le texte *anglais*, erreurs que les auteurs viennent de corriger :

Page 578, première ligne, au lieu de « 50 c. c. », il faut lire : « 250 c. c. » ; même page, septième ligne « 0g,2 » au lieu de 2 g. ».

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1898) du tome XII (4e série)

du *Moniteur Scientifique*

JUILLET 1898. — 679e Livraison.

Sur les essais de transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, par le prof. F. Fœrster, p. 461.

Sur la teinture de la laine et la constitution de cette fibre, par M. Maurice Prud'homme, p. 467.

Progrès réalisés dans l'industrie des matières colorantes en 1896 et 1897, par MM. E. Ehrmann et E. Suais (*suite et fin*), p. 472.

Tannerie.

Revue des progrès de la tannerie et des industries connexes depuis 1894, par le Dr Johannes Pæssler, p. 483.

Sur une cause d'erreur dans le dosage pondéral du tannin, par le Dr L. Maschke, p. 492.

Les essais de V. Schrœder sur le dépilage par l'échauffe et par le pelanage, par le Dr F. H. Hænlein, p. 494.

Explosifs.

Perfectionnements apportés aux explosifs, par M. Street, p. 495.

Sur les celluloses nitrées supérieures, par M. Hoitsema, p. 500.

Dosage du perchlorate dans les salpêtres employés à la fabrication des explosifs, par M. Selckmann, p. 501.

La fabrication de la cordite à la poudrerie de Waltham Abbey, par M. Anderson, p. 502.

Sur la nitration des hydrates de carbone susceptibles d'être employés dans la fabrication des explosifs, par MM. Will et Lenze, p. 503. — Transformations chimiques résultant de l'explosion des dérivés nitrés en présence de composés oxygénés, par M. Göttig, p. 504.

Bière. — Fermentation.

Action des levures de bière sur le lait, par M. Boulanger, p. 505.

Variations des matières grasses pendant la germination, par M. Wallerstein, p. 506.

Recherches sur la fermentation alcoolique, par M. Monier, p. 506.

Dessication des grains sur une toile sans fin (procédé Angèle), par M. Hoffmann, p. 507.

Influence de la dessication de l'orge fraîche sur la germination, par M. Brand, p. 507.

Extraction d'alcool de la cellulose et du bois, par M. E. Simonensen, p. 508.

Détermination de petites quantités d'alcool, par MM. Benedict et Norris, p. 514.

Varia.

Sur les dérivés mercuriques des bases organiques, par M. L. Pesci, p. 515.

La découverte du carbure de calcium devant les tribunaux, p. 522.

Académie des sciences.

Séance du 16 *mai* 1898, p. 523. — Sur quelques causes d'incertitude dans le dosage précis de l'acide carbonique et de l'eau dilués dans de grands volumes d'air, par M. A. Gautier, p. 523. — Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium, par M. Dewar, p. 523. — Sur la préparation et les propriétés du fluorure de glucinium et de l'oxyfluorure de glucicium, par M. Lebeau, p. 523. — Sur un nouvel alcool tertiaire incomplet, le diméthylhepténol, par M. Barbier, p. 523.

Séance du 23 *mai* 1898, p. 524. — Nouvelles recherches sur les réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en présence des alcalis, par M. Berthelot, p. 524. — Récapitulation des poids atomiques calculés par la méthode des densités limites, par M. D. Berthelot, p. 524. — Sur la détermination des poids moléculaires des gaz, par M. Margfoy, p. 524. — Synthèse de la safranine, par M. Jaubert, p. 525.

Séance du 31 *mai* 1898, p. 525. — Sur la préparation et les propriétés des dialcoylamido-anthraquinones-3, par MM. Haller et Guyot, p. 527. — Sur la diméthylpipérazine et quelques combinaisons phénoliques de cette base, par MM. Cazeneuve et Moreau, p. 526. — Sur quelques dérivés halogénés de l'éthylphénylcétone, par M. Collet, p. 526.

Séance du 6 *juin* 1898, p. 526. — Sur un nouvel élément constituant de l'air atmosphérique, par MM. W. Ramsay et M. Travers, p. 526 — Action du persulfate d'ammoniaque sur l'argent des phototypes et utilisation de cette réaction, par MM. Lumière frères et Seyewetz, p. 527. — Sur la constitution des alliages ternaires : plomb, étain et bismuth, par M. Charpy, p. 527. — Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazités, par M. O. Boudouard, p. 527. — Acide carbonique de l'atmosphère, par MM. A. Lévy et Henriet, p. 527. — Sur une heptacétine cristallisée dérivée de l'ouabaïne, par M. Armand, p. 527. — Sur quelques acétals de la pyrocatéchine, par M. Moureu, p. 527. — Nitration de la cellulose et de ses dérivés oxy et hydro, par M. Léo Vignon, p. 527.

Société industrielle de Mulhouse.

Séance du 11 *mai* 1898, p. 528.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

A. — Brevets allemands, accordés par l'office de Berlin en avril et mai 1898. — Préparation de couleurs anthracéniques, bleues et violettes, solubles à l'eau, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 161. — Nouvelles couleurs disazoïques secondaires dérivées de l'acide α_1-naphtylamine-α_4-monosulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 161. — Procédé pour développer sur fibre des nuances roses au moyen d'un colorant azoïque à base de β-naphtol et d'α_1-nitro-napthylamine, par Farbwerke Meister, p. 161. — Procédé de préparation de produits d'oxydation de l'acide dinitrostilbènedisulfonique du brevet no 79241, par Farbwerk Mulheim, p. 161. — Couleurs jaunes orangées basiques de la série des phtaléines, par Basler Chemische Fabrik Bindschedler, p. 161. — Couleurs bleues de la série du diphényl-o-tolylméthane, par Farbwerke Meister, p. 162. — Préparation d'acide diamidoanthrarufinedisulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 162. — Production d'azoïques bleus-noirs sur fibre, par Kinzlberger, p. 162. — Préparation de couleurs amidoazoïques dérivées de l'acide β-amidonaphtolsulfonique du brevet no 53023, par Farbwerke Meister, p. 162. — Préparation de couleurs amidoazoïques dérivées de l'acide amidonaphtolsulfonique G du brevet no 53076, par Farb-

werke Meister, p. 163. — Produits de condensation des quinones et des phénols, par Friedlænder et Blumenfeld, p. 163. — Couleurs polyazoïques dérivées de l'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylènediamine-β_3-sulfonique, par Kalle et Cie p. 163. — Transformation d'acides isophénolthiosulfoniques en couleurs thiaziniques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 163. — Obtention de noir d'aniline d'oxydation solide, avec le concours d'acide lactique ou de lactates, par Bœhringer, p. 163. — Couleurs bleues-violettes de la série des rosanilines, par Chemische Fabrik Sandoz, p. 163. — Préparation de dérivés de l'o-tolylrhodamine et de l'o-tolylrhodol, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 164. — Préparation de bases de la série du diphénylméthane, par Kalle et Cie, p. 164. — Préparation d'alcools anhydro-p-amidobenzylique et anhydro-p-amidotoluylique, par Kalle et Cie, p. 164. — Préparation d'alcool anhydrométhoxy-p amidobenzylique et d'homologues, par Kalle et Cie, p. 164. — Préparation de couleurs trisazoïques directes, par Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation, p. 164. — Préparation d'amido-oxydérivés et de nitrodérivés aromatiques, par Farbwerke Meister, p. 165. — Préparation d'o-nitrochlorbenzène au moyen d'un mélange d'ortho et de para-nitrochlorbenzène, par Chemische Fabrik Griesheim, p. 165. — Nouvelles couleurs substantives pour coton, par Farbenfabriken Bayer, p. 165. — Couleurs disazoïques et polyazoïques préparées en partant des acidyle-m-diamines, par Farbwerk Friedrichsfeld, p. 165. — Couleurs disazoïques avec la m-amidophénylglycine comme constituant, par Farbwerke Meister, p. 166. — Perfectionnement à la préparation de nouveaux colorants trisazoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_2$ dioxynaphtaline α_3 sulfonique S, par Farbwerke Meister, p. 166.

B. — Brevets français. — Préparation de matières colorantes du groupe du stilbène, par The Clayton Aniline C°, p. 166. — Préparation de matières colorantes dérivées de l'acide dinitrostilbènesulfonique, par The Clayton Aniline C°, p. 166. — Préparation de matières colorantes vertes et vert bleu solides aux alcalis, dérivées du triphénylméthane, par Société de matières colorantes de Saint-Denis, p. 166. — Colorants basiques solubles de la série de la naphtaline, par Gassmann et Ruch, p. 166.

C. — Brevets anglais. — Manufacture de nouveaux dérivés des safranines, par Farbwerke Meister, p. 167. — Manufacture de nouveaux dérivés des safranines, par Farbwerke Meister, p. 167. — Manufacture de matières colorantes, par Société des Usines du Rhône, p. 167. — Production de matières colorantes, par Farbenfabriken Bayer, p. 167. — Perfectionnements dans la production de couleurs, par Vidal, p. 168. — Manufacture d'alizarine en morceaux, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 168. — Perfectionnement dans la production des matières colorantes, par Vidal, p. 168. — Procédé pour chlorer la laine, par Farbwerke Meister, p. 168. — Nouvelles matières colorantes du groupe de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 168. — Nouvelles matières colorantes de la série des oxazines, par Durand et Huguenin, p. 169. — Perfectionnement dans le traitement et le fixage de matières colorantes basiques et phénoliques pour impression, par Gassmann, p. 169. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Farbenfabriken Bayer, p. 169. — Préparation de matières colorantes substantives, par Société des matières colorantes de Saint-Denis, p. 170. — Préparation de colorants allant du brun au noir, par Farbwerke Meister, p. 170. — Perfectionnements dans la production d'aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken Bayer, p. 170. — Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par Vidal, p. 170.

Procès de la Badische Anilin und Sodafabrik contre la Société Bindschedler (Tartrazine), p. 171).

Errata, p. 171.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Teinture, Impression, Apprêts, p. 172. — Perfectionnement au mercerisage des fibres de coton par les lessives alcalines, par Farbwerke Meister, p. 172. — Procédé de teinture en noir d'aniline, par Blœde, p. 172.

Métallurgie, Métaux, p. 172. — Perfectionnement aux appareils pour le traitement des minerais de nickel ou d'autres minerais contenant du nickel, au moyen de l'oxyde de carbone, par L. Mond, p. 172. — Procédé de traitement des scories de réduction de l'étain, par Bohne, p. 172. — Nouveaux alliages, par W. Wart, F. W. Popp et J. J. Bradley, p. 172. — Procédé pour l'extraction des métaux de leurs minerais ou des produits de traitements métallurgiques, par Boult, p. 173. — Procédé de préparation et de purification de solutions de cuivre, par J. C. Graham, p. 173. — Traitement préalable des minerais de zinc pour le traitement par fusion, par E. A. Ashcroft, p. 173. — Procédé pour l'extraction de l'or et de l'argent de leurs minerais, par Keith, p. 173. — Procédé d'électrolyse donnant du plomb très divisé, par Clark, p. 173. — Procédé d'extraction des métaux nobles des minerais réfractaires aux procédés ordinaires d'amalgamation ou de cyanuration, par J. Woolford, p. 173. — Procédé de réduction de métaux, de métalloïdes et d'alliages, par Goldschmidt, p. 173.

Electrotechnique, p. 174. — Nouvelle disposition d'accumulateurs, par Greiss, p. 174. — Procédé de traitement des liquides épuisés des batteries galvaniques, par W. Walker, p. 174.

Produits chimiques, p. 174. — Procédé de préparation électrolytique de combinaisons azotées, en particulier d'ammoniaque et de nitrate d'ammonium, au moyen de l'azote atmosphérique, par Rithack, p. 174. — Dispositif nouveau de la tour de Glover, par Rohrman et Niedenfuhr, p. 174. — Procédé et appareil pour obtenir de gros cristaux bien développés, de substances diverses, et en particulier de sucre candi, par L. Wulff, p. 174. — Procédé pour la purification des sels, par Baker, p. 175. — Procédé de préparation d'acide borique et de borax, par Rickmann et Rappe, p. 175. — Préparation de fluorures au moyen de fluosilicates ou de fluoborates, par J. A. Reich, p. 175. — Séparation des terres rares pour les manchons à incandescence par le gaz, par Kossmann, p. 175. — Procédé et appareil pour l'extraction de l'oxygène de l'air atmosphérique, par de Villedigue, p. 175. — Préparation d'une couleur blanche pour vernis, sulfite neutre ou basique de plomb, par Charlier, p. 176. — Régénération de l'acide nitrique de ses produits de réduction, par Walter, p. 176. — Préparation d'acide chlorhydrique sans arsenic, par Wylde, Kynaston et Brock, p. 176. — Préparation de l'hydrogène et du gaz carbonique, par Thomson, p. 176. — Préparation de chlorure double d'aluminium et de sodium, par Raynaud, p. 176. — Préparation de chromates et bichromates au moyen des résidus de piles ou des déchets d'oxydation chromique, par Sadtler et Henry, p. 176. — Traitement des résidus de fabrication de la soude caustique pour obtenir du sulfate de chaux ou du carbonate de chaux amorphe en poudre fine, par Sturcke, p. 177.

Céramique, Verres, Émaux, p. 177. — Procédé de décoration de la porcelaine, par Zeh, p. 177.

Engrais, Amendements, p. 177. — Préparation de phosphate de sodium au moyen des phosphates d'alumine naturels, par Foole, p. 177.

Cellulose, Papeterie, Pâtes à papier, p. 177. — Préparation de papier buvard, de papier ou de carton à filtrer, par Wole, p. 177. — Traitement des lessives sulfitiques pour en obtenir un liquide propre au tannage, par Kempe, p. 177. — Fabrication d'un savon de résine, contenant un excès de résine non saponifiée, spécialement destinée à l'encollage du papier, par Arledter, p. 177.

Sucre, Amidon, Gommes, p. 177.— Traitement du sorgho et d'autres graines analogues pour l'extraction d'amidon blanc et de produits accessoires, par Dobrin, p. 177. — Epuration de jus sucrés au moyen d'argiles riches en silice et ferrugineuses, par Harm, p. 178.

Combustibles, Eclairage, Gaz, p. 178. — Perfectionnement à la production du gaz d'éclairage, par Young et Glover, 178.

Poudres et explosifs, p. 178. — Préparation de nitrocellulose, par A. Liedreck, p. 178. — Nouveau procédé de gélatinisation des pyroxylines, par Stevens, p. 178. — Gélatinisation des composés nitrés, par Bielefelt, p. 178. — Nouveaux explosifs, par Carlson, p. 178. — Préparation de coton-poudre, par Quinan, p. 178. — Perfectionnement à la préparation des explosifs sans flamme pour mines grisouteuses, par Hamilton, p. 178.

Cuirs, Peaux, Tannerie, p. 178. — Procédé de tannage, par Streick, p. 178. — Perfectionnement au tannage des peaux, par James, p. 179. — Composition pour imprégner ou cirer les cuirs, par Lundevist, p. 179.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 179. — Préparation de phénolkétones, par Behn, p. 179. — Séparation de la sulfinide benzoïque d'avec l'acide p-sulfamine benzoïque, par Stassfurter Chemische Fabrik, p. 179. — Procédé de préparation de la saccharine, par Farbenfabriken Bayer, p. 179. — Préparation de la codéine, par Farbenfabriken Bayer, p. 180. — Solutions ozonées à usage médical, par Spranger, p. 180. — Purification et décoloration de l'acide sébacique, par Sahlfeld, p. 180. — Nouveaux sels de la pipérazine, par Kœlliker, p. 180. — Préparation d'alkamines instables non symétriques, dérivées des bases acétoniques cycliques par voie électrolytique, par Chemische Fabrik Schering, p. 180. — Préparation de trichlorpurine, par Bœhringer, p. 180. — Procédé de fabrication de l'éther, par Fritsche, p. 180. — Nouveaux désinfectants destinés à être employés seuls ou concurremment avec du savon, par Hiscott, p. 181. — Nouveaux anesthésiques locaux, par Zimmermann, p. 181 — Préparation d'acide phtalique et sulfophtalique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 181. — Procédé et appareil pour l'extraction de la nicotine et d'autres alcaloïdes volatils analogues, par Lloyd, p. 181. — Procédé de préparation d'éthers glycériques de combinaisons aromatiques, par Endemann, p. 181. — Préparation de solutions concentrées d'ozone, par Langheld, p. 182. — Gomme végétale remplaçant la gomme arabique, par Maestre-y-Olivarès, p. 182.

Cires, Résines, Caoutchouc, Gutta-Percha, Vernis, p. 182. — Procédé d'extraction de la gutta au moyen de solvants, par Siemens, p. 182. — Peinture applicable spécialement aux bois qu'on veut préserver de la pourriture, par Hamilton, p. 182.

Huiles essentielles, Parfums, p. 182. — Perfectionnement au procédé de fabrication des eaux aromatiques, par Auchinachie, p. 182. — Procédé de préparation de camphre artificiel, par Macintosh, p. 182. — Préparation de musc artificiel, par Dinesmann, p. 182. — Préparation d'un nouvel isomère de l'ionone, par de Laire, p. 183. — Musc artificiel, par Braile, p. 183.

Photographie, p. 183. — Préparation de poudres-éclair au magnésium, par Schwartz, p. 183. — Préparation de papiers photographiques inaltérables pour copies directes, possédant un maximum de sensibilité pour les rayons les moins réfrangibles du spectre, par Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation, p. 183. — Plaques et papiers photographiques préparés au moyen d'albumines végétales extraites des semences de céréales et solubles dans l'alcool, par Jolles, Lilienfeld et Cie, p. 183. — Procédé pour produire et monter des photographies en relief, par Marceau, p. 184.

Brevets divers, p. 184. — Procédé pour teindre les bois en couleurs d'aniline, par Junghans, p. 184. — Masse plastique pour rouleaux d'imprimerie contenant du borax et un corps gras, par Meyn, p. 184. — Procédé de préparation de colle liquide, par Martens, p. 184. — Composition pour vernir ou enduire les métaux, la pierre ou le bois, par Pachlmann, p. 184. — Préparation à base de savon de créoline pour détruire les pucerons et, en général, les parasites des animaux ou des plantes, par Pehmann, p. 184. — Procédé pour rendre adhésifs les vernis à l'huile ou vernis gras sur des enduits de ciment frais, par Cramer, p. 184. — Préparation d'un colloïde au moyen de la pulpe de betterave, par Eichelbaum, p. 184.

AOUT. — 680e Livraison.

Revue de photographie, par M. A. Granger, p. 529.

Sur les cires d'abeilles de Tunisie, par MM. Berhainchand et Marcille, p. 533.

Progrès réalisés dans l'impression et la teinture (*suite et fin*), par M. Ch. Gassmann, p. 542.

Chimie analytique appliquée.

Dosage de la glycérine, par MM. W. Richardson et A. Jaffé, p. 577.

Analyse de l'aldéhyde formique, par M. Carl E. Smith, p. 580.

Sur l'analyse du vinaigre et sur quelques caractéristiques du vinaigre pur de cidre, par M. Albert W. Smith, p. 584.

Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide tartrique, par M. John Moszczenski, p. 587.

Sur l'analyse des matières tartreuses brutes, par M. J. Schafer, p. 588.

Titrage du cyanogène dans les solutions cyanurées employées au lessivage des minerais aurifères, par J. Sharwood, p. 590. — Séparation électrolytique de l'argent et du cuivre, par N. Revay, p. 590. — Dosage du plomb et de l'antimoine dans les papiers d'étain, par A. Seyda, p. 591. — Dosage du manganèse dans les fontes, par F. Julian, p. 592. — Dosage du cérium en présence des terres rares, par G. Von Knorre, p. 592. — Essai de l'ammoniaque liquide du commerce, par Bunte et Eitner, p. 593.

Sucre.

Inversion du saccharose par l'eau, par MM. Rayman et Sule, p. 594.

Les amides de la canne à sucre, par M. E. Shorey, p. 595.

Les lécithines de la canne à sucre, par M. E. Shorey, p. 596.

Existence et diffusion de la glucase, par M. Beijerinck, p. 597.

Nouvelle modification de la méthode de Clerget applicable aux mélasses et aux derniers jets, par MM. A. Ling et J. Baker, p. 599.

Détermination de l'humidité dans le sucre inverti, par MM. Thorpe et Jeffers, p. 600.

Académie des Sciences.

Séance du 13 *juin* 1898, p. 601. — L'air liquide, par M. d'Arsonval, p. 601. — Sur le poids atomique de l'azote, par M. Vèzes, p. 601. — Action du sodammonium en excès sur le phosphore rouge, par M. Hugot, p. 601. — Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène, par M. Williams, p. 601. — Nouvelle méthode de séparation du géraniol et du citronnellol, par MM. Flateau et Labbé, p. 601.

Séance du 20 *juin* 1898, p. 602. — Préparation du calcium cristallisé, par M. Moissan, p. 602. — Nouveaux gaz de l'atmosphère, par MM. Ramsay et Travers, p. 603. — Sur les sulfoantimonites des mé-

taux alcalino-terreux, par M. Pouget, p. 603. — Bases pyridiques, par M. Delépine, p. 603. — Sur quelques bases dérivées de la pipéridine, par M. André, p. 604. — Sur les dérivés bromés de la morphine, par M. Causse, p. 604. — Action du chlore sur le chlorure d'éthylène en présence du chlorure d'aluminium, par M. Mouneyrat, p. 604. — Synthèse de l'acide tétraméthylglutarique, par M. Blaise, p. 604.

Séance du 27 *juin* 1898, p. 605. — Sur le mélange des gaz, par M. Van der Waals, p. 605. — Sur le mélange des gaz, par M. Berthelot, p. 605. — Sur le mélange des gaz, par M. Leduc, p. 605. — Sur la radiation des manchons à incandescence, par MM. Le Chatelier et Boudouard, p. 605. — Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent et réaction inverse, par M. Pélabon, p. 605. — Sur les dérivés nitrés résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'ouabaïne, par M. Friedel, p. 605. — Sur les essences de géranium, par MM. Flateau et Labbé, p. 606. — Action du cyanamide sur le chloranile en présence de la potasse, par M. Imbert, p. 606.

Séance du 4 *juillet* 1898, p. 606. — Sur la décomposition de l'eau par les sels de chrome et sur l'emploi de ces sels pour l'absorption de l'oxygène, par M. Berthelot, p. 606. — Sur la réaction de l'hydrogène libre sur l'acide azotique, par M. Berthelot, p. 606. — Notice sur Paul Serret, par M. Darboux, p. 606. — Sur le séléniate de cuivre et son emploi à la préparation de l'acide sélénique, par M. Metzner, p. 607. — Action de l'hydrogène sur le paratungstate de potassium, par M. Hallopeau, p. 607. — Absorption des liquides par les textiles, par M. Léo Vignon, p. 607.

Société industrielle de Mulhouse.

Séance du 8 *juin* 1898, p. 608.

Revue des brevets.

Le congrès de l'association internationale pour la protection de la propriété industrielle, par M. R. Pfister, p. 185.

Brevets pris à Paris.

Métaux autres que le fer, p. 187. — Photochromie des métaux, par Sturm, p. 187. — Préparation et traitement chimique de tous métaux hormis le fer, par Cie métallurgique générale, p. 187. — Perfectionnements apportés à la fabrication d'alliages métalliques, par Tucker, Hughes et Société The Ferrico sodium Limited, p. 187. — Procédé d'argenture, dorure, cuivrage, nickelage de l'aluminium, par Weil et Lévy, p. 187.

Poudres, Matières explosives, p. 187. — Nouvel explosif, par Street, p. 187. — Perfectionnements apportés aux explosifs, par Street, p. 187. — Poudre de mine, par Fulop et Lachowic, p. 187. — Perfectionnements dans la fabrication des explosifs; par Maxim, p. 187. — Nouvelle matière explosive dite « oxyliquite », par Gesellschaft für Lindès Eismaschinen, p. 188. — Fabrication d'un article de feu d'artifice inoffensif, à pluie de feu blanche, p. 188. — Perfectionnements aux explosifs, par Société Plodex Limited, p. 188.

Céramique, Verrerie, p. 188. — Décoration des produits céramiques par décalque sous leur couverte, par Flemming, p. 188. — Fabrication d'émaux agglutinants, par Société La Granitine, p. 188.

Photographie, p. 188. — Procédé pour rendre incombustibles les pellicules et les bandes pelliculaires photographiques et les produits en celluloïd, en général, par Agonowski, p. 188. — Nouvelles plaques ou pellicules sensibles ainsi que le mode de les produire et de développer, fixer et virer les épreuves, par Porter, p. 188. — Procédé pour produire des photographies en or, argent ou autres métaux sur des surfaces polies ou autres, par Metallic Photo-Printing Syndicate Limited, p. 188. — Transformation directe d'un cliché photographique, calcographique ou autographique pelliculaire, en reliefs photoplastiques, par Sckutowicz, p. 189. — Fabrication de plaques à graver le verre, par Lœhler, p. 189.

Eclairage, Chauffage, Allumettes, p. 189. — Perfectionnement dans la fabrication des briquettes de pétrole, par Hansen Fires Syndicate Limited, p. 189. — Nouveau combustible et son procédé de fabrication, par Aukiewiez, p. 189. — Manchons pour lumière à incandescence par le gaz, par Brachfeld, p. 189. — Procédé pour rendre souples les tissus incinérés, par De Bal, p. 189. — Corps éclairant pour l'éclairage à incandescence par le gaz, par Kieselwatter, p. 189. — Procédé pour rendre inoffensif le soufre contenu dans la houille et le lignite employés au chauffage tout en augmentant le pouvoir calorifique, par Pollacseck, p. 190. — Procédé d'accroissement du degré de combustibilité des cokes, par Dufrasne, p. 190. — Préparation de corps lumineux pour lumière à incandescence, par Zanetti, p. 190. — Procédé pour substituer complètement l'emploi du phosphore dans la fabrication des allumettes, par Craveri, p. 190. — Système de four destiné à la fabrication du carbure de calcium, par Savoye et Puigaudeau, p. 190. — Fabrication de manchons pour becs à incandescence, par Harrisson, p. 190. — Four électrique, système Albert Petersson, p. 190. — Perfectionnement apporté à la fabrication des allumettes, par Hartlaub, p. 190. — Procédé pour fabriquer des matières incandescibles, par Wœlker, p. 191. — Perfectionnement dans les matières et manchons incandescibles, par Wœlker, p. 191.

Matériaux de construction, p. 191. — Nouvelle composition pour pavage, dallage et isolement, dite « Pavimentum Brousse », par Brousse, p. 191.

Désincrustants, Ignifuges, p. 191. — Procédé pour rendre le bois incombustible, par Fox, p. 191. — Désincrustant pour chaudières, par Alfieri et fils, p. 191. — Désincrustant pour chaudières à vapeur et à eau froide, par Bouteille, Delmas et Fourès, p. 191. — Fabrication d'une masse isolante et réfractaire, par Jablonski, p. 191.

Produits chimiques, p. 191. — Fabrication de l'adénine et des adénines alcoylées, par Bœhringer, p. 191. — Fabrication de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine et de l'hypoxanthine méthylées, par Bœhringer, p. 191. — Fabrication des oxypurines et de leurs dérivés alcoylés en partant de la trichloropurine, par Bœhringer, p. 192. — Nouveau produit chimique, le « sulfoléonate », par Coillat, p. 193. — Production d'un nouveau produit aggloméré dénommé « caséite », par Marcillat et Séjournet, p. 193. — Procédé pour produire le phénol en poudre par l'emploi de l'anhydride borique, par Luze, p. 193. — Procédé industriel pour la neutralisation économique des lessives glycérineuses de savonnerie, par Hennebutte, p. 193. — Procédé d'épuration des eaux séléniteuses et autres eaux impures, par Loiseau, p. 193. — Nouveau procédé de préparation du graphite, par Bergmann, p. 194. — Masse transparente incombustible susceptible d'être coulée en moules, par Cottelet, p. 194. — Procédé pour débarrasser les végétaux de leur acide oxalique ou pour en diminuer la teneur, par Wustenhagen, p. 194. — Nouveau procédé de fabrication du sulfate de cuivre, par Pellet et Raynaud, p. 194. — Moyen pratique d'application des oxydants alcalins au blanchiment du linge et autres effets, par Frentz, p. 194. — Préparation de l'acide phtalaldéhyde, par Société des usines du Rhône, p. 194. — Perfectionnements apportés à la préparation simultanée des acides sulfurique et chlorhydrique, par Schneider, p. 194. — Procédé de traitement des vinasses de distillerie d'alcool, caractérisé par la neutralisation des acides avant distillation et extraction ultérieure de la glycérine, par De Beaurepaire de Louvagne, p. 195. — Pâte-colle, enduit hydrofuge imperméable, dénommé « calfatine », par Bussy, p. 195. — Noir d'acétylène, par Hubou, p. 195. — Nouveau produit d'imperméabilisation dénommé « oxydifuge », par

Delbeke, p. 195. — Procédé perfectionné pour la préparation des nitrites alcalins ou alcalino-terreux, par John et Angus Mac Gougan, p. 195. — Fabrication de l'acide oxalique et des oxalates, par Goldschmidt, p. 195. — Nouveau genre de vernis-émail, par Ponchèvre, p. 195. — Préparation de nouveaux sels halogénés à base d'argent colloïdes, solubles dans l'eau, par Chemische Fabrik Heyden, p. 196. — Purification de la glycérine en vue de son raffinage, par Jouxène, p. 196. — Transformation des dérivés de la β-naphtoquinone en dérivés de l'α-naphtoquinone, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 196. — Fabrication de solutions concentrées d'ozone, par Springer, p. 196. — Produits d'oxydation de l'acide paranitrotoluènesulfonique, par The Clayton Aniline C° Limited, p. 196. — Produit industriel nouveau capable de conserver aux glaces, vitrines, vitres, etc., leur transparence, même dans les cas de condensation de vapeur, par Ferri, p. 197. — Nouveau produit appelé « lactoforme » et son procédé de fabrication, par Krische et Spittler, p. 197. — Préparation de cyanure de méthyle, par C. Vincent, p. 197. — Fabrication de l'acide métaoxybenzaldéayde-α-sulfonique, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 197. — Perfectionnement dans la production des bains sulfureux, par Ballard et Herman, p. 197. — Procédé pour préparer des couleurs à l'épreuve des influences atmosphériques, par Lœsner, p. 197. — Fabrication d'une matière première gélatineuse employée à la fabrication de par chemin et autres matières, par Zundel, p. 197. — Fabrication de corindon artificiel en vue de son emploi pour le moulage et le forage, par Société Thermo-Industrie, p. 197. — Fabrication rationnelle et économique du chlorate de potasse par voie électrolytique en appliquant le principe de la division des réactions, par Lacroix, p. 197. — Fabrication de sels diazoïques stables, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 198. — Fabrication du carbonate ou du sulfate de plomb, par Eyles, Rapelye et Applegate, p. 198. — Fabrication du sulfate de cuivre avec récupération des sous-produits, par Lagache, p. 198. — Fabrication de l'ortho et parabenzaldéhyde, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 198. — Extraction de l'acide azotique de ses sels alcalins, par Plateb Syberg, p. 198. — Nouvel antiseptique et son procédé de fabrication, par Coste, p. 198.

Teinture, Apprêt, Impression, p. 198. — Mercerisation de fils et de fibres végétales, par Schiefner, p. 198. — Impression, apprêt, collage des fibres textiles végétales, par The Viscose Syndicate Limited, p. 198. — Nouveau mode de mordançage des tissus, par Marot et Bonnet, p. 199. — Production de nuances noires sur coton, par Farbenfabriken, p. 199. — Teinture de la laine en nuances solides au moyen de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 2-3 diazonaphtaline G-sulfonique, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, p. 199. — Système de teinture de matières textiles à un état quelconque de préparation, par Société anonyme de Roubaix, p. 199. — Procédé de teinture, par Lang et Cie, p. 199. — Perfectionnements apportés à la teinture et au blanchiment de la soie, par Société Spindler, p. 199. — Produit hydrofuge d'imprégnation et de peinturage et son procédé de fabrication, par Hanser et Hornung, p. 199. — Procédé et appareil pour le couchage du papier, des tissus et des matières textiles, par Gérard et Bittner, p. 199. — Procédé de mordançage et de teinture des fibres animales, par Amend, p. 200. — Procédé de teinture, à l'aide des sels du groupe du cérium, du didyme, du lanthane, approprié pour teindre les fils, les tissus et autres étoffes en soie, laine, coton, lin, peaux et plumes, par Kossmann, p. 200. — Procédé pour produire des nuances résistantes brunes à brun-noir sur les fibres, en combinant le naphtol avec les combinaisons diazoïques des diamidocarbazols, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 200. — Procédé pour la production de nuances solides sur coton, par Farbenfabriken, p. 200.

Filature, p. 200. — Procédé de décoloration des laines de chameaux, poils de chèvres, etc., en vue de leur teinture dans les nuances les plus claires pour la fabrication des fils et tissus simili-tussah, par Lorthiois, p. 200. — Procédé pour retirer de la cellulose des matières végétales telles que la filasse de jute, de ramie, de rhéa par le traitement à froid sans cuisson, pour les usages de l'industrie textile, respectivement pour la fabrication des filés et tissus comme aussi pour le mélange avec de la laine et de la soie, par Prinz, p. 200. — Procédé de fabrication de la soie artificielle, par Pauly, p. 200.

SEPTEMBRE 1898. — 681ᵉ Livraison.

Sur les kétones de la violette et les combinaisons avoisinantes de la série du citral (géranial), par M. Ferd. Tiemann, p. 609.

Leçons de chimie générale de Schützenberger, par M. C. Raveau, p. 630.

Dosage de l'acide formique en présence d'acide acétique et de corps organiques facilement oxydables, par M. Alexandre Leys, p. 632.

Sur la nitrification de la glycérine avec des acides nitreux, par M. R. Auzenat, p. 633.

Dosage du carbone par combustion dans les produits sidérurgiques, par M. Rozycki, p. 636.

Grande industrie chimique. — Electrochimie.

Quelques nouvelles expériences relatives à la fabrication des cyanures, par M. James T. Conroy, p. 637.

Composition et solubilité du ferrocyanure de sodium, par M. James T. Conroy, p. 642.

Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré, par M. J. R. Carulla, p. 645.

Composition de la soude caustique commerciale, par M. Konrad W. Jurisch, p. 646.

Sur la composition et l'analyse des eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, par M. Konrad W. Jurisch, p. 648.

Sur les eaux résiduelles des fabriques de soude à l'ammoniaque, par M. Konrad W. Jurisch, p. 649.

Sur les eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, par M. G. Lunge, p. 652.

Récupération de l'ammoniaque dans la fabrication du coke, p. 653.

L'extraction des cyanures dans la fabrication du gaz d'éclairage, par M. Poole, p. 656. — Distillation des eaux d'épuration du gaz pour la production de l'ammoniaque, par M. O. Pfeiffer, p. 656. — Sur la préparation de l'or mussif, par M. Lagutt, p. 657. — Production directe de l'énergie électrique au moyen du charbon, par M. Willard E. Case, p. 658. — Electrolyse des bromures et fluorures alcalins, par M. Pauli, p. 659. — Préparation électrolytique de l'iodoforme, par MM. Elbs et Herz, p. 659. — Préparation de l'iodoforme par voie électrolytique, par MM. Fœrster et Meves, p. 659.

Chimie agricole.

Sur les proportions et les propriétés des matières protéiques des graines de maïs, par M. Thomas B. Osborne, p. 660.

Méthodes et réactifs propres à la détermination dans les sols de la quantité probable d'éléments nutritifs assimilables par les plantes, par M. Walter Maxwell, p. 663.

Un mot au sujet du dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl-Gunning, par M. W. Wedemeyer, p. 664.

Académie des sciences.

Séance du 11 juillet 1898, p. 665. — Sur la décomposition de l'acide azotique par la chaleur à des tem-

pératures peu élevées, par M. Berthelot, p. 665. — Sur la compressibilité de l'air considéré comme mélange gazeux, par M. Amagat, p. 665. — Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline, par M. Job, p. 665. — Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe de platine, par MM. Joly et Leidié, p. 665. — Sur la production d'un bleu de tungstène provenant de la réduction des tungstates au feu de cuisson de la porcelaine, par M. Granger, p. 665. — Sur les terres yttriques provenant des sables monazités, par M. Urbain, p. 666. — Sur quelques éthers carboniques mixtes phényliques alcooliques, par MM. Cazeneuve et Morel, p. 666. — Recherches sur le phosphore urinaire, par M. Jolly, p. 666. — Sur un produit de dédoublement de l'albumine, par M. Albahary, p. 666.

Séance du 18 *juillet* 1898, p. 667. — Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques, par M. Berthelot, p. 667. — Echange des halogènes entre eux dans la série aromatique, par M. Thomas, p. 667. — Sur les dicétones tétrahydro-β-oxazol dérivés des phényluréthanes de quelques oxyacides, par M. Lambling, p. 668.

Séance du 25 *juillet* 1898. — Sur la détermination de l'arsenic dans l'antimoine et dans les métaux, par M. Ducru, p. 668. — Recherche et dosage de l'alcool méthylique, par M. Trillat, p. 669. — Sur les aloïnes, par M. Léger, p. 669. — Etude sur l'acide phosphorique dissous dans les eaux du sol, par M. Schlœsing, fils, p. 669. — Sur la composition et la valeur alimentaire du millet, par M. Balland, p. 669.

Séance du 1er *août* 1898, p. 670. — Nouvelles recherches sur les miroirs de verre doublé de métal dans l'antiquité, par M. Berthelot, p. 670. — Action du phosphure d'hydrogène sur le sulfate de cuivre, par M. Rubenowitch, p. 670. — Sur l'hydrolyse de l'éthane dipyrocatéchine, par M. Moureu, p. 670.

Société industrielle de Mulhouse.

Note sur le jaune d'alizarine FS, par M. J. Brandt, p. 671. — Action de la lumière sur les couleurs, par M. A. Scheurer, p. 672, — Teinture des matières colorantes sur 19 mordants métalliques, par MM. A. Scheurer et A. Brylinski, p. 673. — Teinture des colorants immédiats sur 29 mordants métalliques, par MM. Scheurer et Brylinski, p. 676.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture

A. — Brevets allemands accordés par l'office de Berlin en juin et juillet 1898. — Procédé de préparation de produits de substitution halogénés de la benzidine, par Levinstein, p. 201. — Colorants azoïques substantifs dérivés de l'acide amidophénylbenzidine sulfonique et de ses homologues, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 201. — Acides disulfoniques de la série du vert malachite, par Farbenfabriken Bayer, p. 201. — Préparation d'un acide azostilbènedisulfonique, par Farbwerk Mulheim, p. 201. — Couleurs substantives pour coton préparées avec l'acide $\alpha_1\beta_4$ dioxy β_1 naphtoïque α_2 sulfonique, par Chemische Fabrik Brindschedler, p. 202. — Procédé pour développer des nuances solides sur les fibres par l'action de l'acide nitreux sur les phénols et acides oxycarboniques à chaud, par Meister, Lucius et Bruning, p. 202. — Couleurs polyazoïques dérivées des acidyl-m-diamines, par Paul Remy, p. 202. — Préparation de couleurs acides rouges au moyen de méta-amidophénols benzylés, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 202. — Préparation de produits intermédiaires pour la préparation de couleurs polyazoïques contenant deux groupes diazo actifs, par Martin Lange, p. 202. — Nouvelles couleurs de la série des rosindulines, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 202. — Nouvelles couleurs de la série des rosindones, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 203.— Couleurs solides du groupe des indulines, par Gassmann et Société E. Ruch, p. 203. — Couleurs analogues au bleu de méthylène, par Kehrmann et Schaposchnikoff, p. 203. — Couleurs polyazoïques substantives dérivées de colorants nitro-azoïques, par Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 203. — Couleurs diazoïques basiques, par Meister, Lucius et Bruning, p. 203. — Couleurs azoïques préparées avec l'$\alpha_1\alpha_3$ amidonaphtol ou ses sulfoconjugués et le diazodérivé d'un acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfonique, par Cassella, p. 203. — Couleurs coton substantives dérivées des thiazols, par Farbenfabriken Bayer, p. 204. — Sulfoconjugués de la série du diphénylnaphtylméthane, par Farbenfabriken Bayer, p. 204. — Couleurs du groupe des rosindulines, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 204. — Procédé pour développer des colorations brunes ou brunes-noires sur fibres au moyen du β-naphtol et du tétrazodérivé du diamido-carbazol, par Meister, Lucius et Bruning, p. 204. — Procédé pour développer sur fibre une couleur azoïque rose au moyen du β-naphtol et de l'α_1 nitro β_1 naphtylamine, par Meister, Lucius et Bruning, p. 204. — Couleurs du groupe des rosindulines, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 204 et p. 205. — Procédé de teinture au moyen de sels des métaux du groupe du cérium, par Kosmann, p. 205, — Préparation d'anthrarufine, par Farbenfabriken Bayer, p. 205. — Préparation de couleurs mordantes au moyen de la dinitrodibromanthrachrysone, par Meister, Lucius et Bruning, p. 205. — Matières colorantes polyazoïques, par Farbenfabriken Bayer, p. 205. — Couleurs aziniques basiques rouges et violettes, par Farbenfabriken Bayer, p. 206. — Sulfoconjugués des colorants amidés du groupe alizarine, par Farbenfabriken Bayer, p. 206. — Préparation de couleurs bleues et vertes, solides aux alcalis, du groupe du trialphylméthane, par Meister, Lucius et Bruning, p. 206. — Couleurs basiques du groupe des rosindulines, par Kehrmann et A. Walty, p. 206. — Couleurs teignant sur mordants dérivées des fluorescéines substituées, par Meister, Lucius et Bruning, p. 206. — Fabrication d'articles teints en indigo avec enlevages, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 206.— Préparation d'amidobenzylalcools mono-alcoylés, par Kalle et Cie, p. 207.— Préparation d'acide oxynaphtindophénolthiosulfoniques ou de sulfures correspondants, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 207.— Couleurs diazoïques secondaires directes, préparées avec la nitro-m-phénylènediamine, par Farbenfabriken Bayer, p. 207. — Préparation d'o et de p-nitrobenzylaniline et de ses homologues, par Meister, Lucius et Bruning, p. 207. — Préparation de couleurs coton soufrées, par Farbenfabriken Bayer, p. 207. — Préparation de couleurs coton substantives, dérivées d'acides amidosulfoniques, par Farbenfabriken Bayer, p. 207. — Procédé pour développer des teintes bleu foncé solides sur mordants mixtes au fer et chrome, par Rolffs et Cie, p. 208. — Procédé pour transformer les amino-anthraquinones en oxyanthraquinones, par Meister, Lucius et Bruning, p. 208. — Colorants de la série du trialphylméthane de nuances vertes ou bleues, solides aux alcalis, par Meister, Lucius et Bruning, p. 208. — Couleurs oxaziniques vertes acides, par Levinstein Limited, p. 208. — Préparation de sels diazoïques stables sous la forme solide, par Casella, p. 208. — Procédé pour séparer l'o et le p-nitrobenzaldéhyde sous forme de combinaisons benzylidéniques des solutions aqueuses des sels des acides o et p-nitrobenzylidènanilinesulfoniques, par Meister, Lucius et Bruning, p. 208. — Procédé pour séparer l'aldéhyde p-chlorbenzoïque de mélanges d'aldéhydes o et p-chlorbenzoïques avec production simultanée d'acide o-chlorbenzaldéhyde-m-sulfonique, par Gesellschaft fur Chemische Industrie, p. 209. — Préparation de couleurs bleues et vertes, solides aux alcalis, de la série du triphénylméthane, par Meister, Lucius et Bruning, p. 209. — Couleurs bleues azotées de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 209. —

Couleurs amido-azoïques, obtenues avec l'acide amidonaphtolsulfonique G du brevet 53076, par Meister, Lucius et Bruning, p. 209.

B. — Brevets français. — Production de nouveaux polyazoïques, par Geigy, p. 209. — Production de nouvelles matières colorantes à l'aide de dérivés de la β-oxynaphtoquinone et des hydrazines, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 209. — Fabrication de nouvelles couleurs d'alizarine, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 209. — Transformation des diamines aromatiques primaires bidiazotables en produits monodiazotables à fonction acide et matières colorantes qui en découlent, par Prud'homme, p. 210. — Production de nouvelles matières colorantes vertes, par Hugo Weil, p. 210. — Production de nouvelles matières colorantes triazoïques teignant le coton sans mordant et donnant par développement sur la fibre des nuances bleues, par Société pour l'industrie chimique, p. 210 et p. 211.— Nouveaux colorants directs, par Vidal, p. 212. — Matières colorantes directes et leur fabrication, par Vidal, p. 212. — Colorants polyazoïques bruns teignant le coton sans mordant, par Société Sandoz, p. 212. — Matières colorantes dérivées des oxazines et teignant du bleu violet au bleu verdâtre, par Durand, Huguenin et Cie, p. 213. — Préparation de paranitroorthobenzaldéhyde et des matières colorantes qui en dérivent, par The Clayton Aniline Co Limited, p. 213. — Matières colorantes teignant sur mordants et solubles dans l'eau, dérivées des acides anthra et isoanthraflaviniques, par Cie parisienne des couleurs d'aniline, p. 213. — Matières colorantes de la série du triphénylméthane et produits intermédiaires, par The Clayton Aniline Co Limited, p. 214. — Procédé pour la préparation de l'indigo et de ses dérivés ainsi que des matières premières pour la préparation des dites substances, par Farbenfabriken Bayer, p. 215. — Fabrication de nouveaux dérivés de l'anthracène et de ses analogues, par Farbenfabriken Bayer, p. 215.

C. — Brevets anglais. — Perfectionnements dans la production de réserves blanches ou colorées sur fond de noir d'aniline, par E. Bentz, p. 215. — Préparation de sels de diazoïques stables, par Casella, p. 216. — Production de matières colorantes, par Farbenfabriken Bayer, p. 216. — Production d'acides ortho ou para-nitrobenzylaniline sulfoniques et de leurs homologues, par Meister, Lucius et Bruning, p. 216. — Matières colorantes de la série du triphénylméthane, solides aux alcalis, par Meister, Lucius et Bruning, p. 217. — Manufacture de matières colorantes à fonction acide, par Prud'homme, p. 217. — Nouveaux colorants polyazoïques, par Claus, Rée et Marchlewsky, p. 217. — Production de matières colorantes, par Farbenfabriken Bayer, p. 218. — Couleurs bleues dérivées de l'anthraquinone et teignant sur mordants, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 218. — Manufacture de colorants azoïques jaunes, solides à la lumière et au lavage, par Meister, Lucius et Bruning, p. 218.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Métallurgie. — Métaux, p. 219. — Préparation de métaux, de métalloïdes ou d'alliages, par Goldschmidt, p. 219. — Traitement des minerais réfractaires contenant de l'or, de l'argent et d'autres métaux, par Campbell, p. 219. — Traitement de minerais d'or contenant de l'argent ou du cuivre, par Etard, p. 219. — Préparation de silicium libre amorphe, par De Chalmot, p. 219. — Liqueur pour extraire l'or des minerais réfractaires, par Stephens, p. 219. — Préparation électrolytique de sulfures métalliques, par Richards et Rœpper, p. 219. — Extraction de l'étain des résidus de fer blanc, par Neumark, p. 220. — Extraction du nickel de ses minerais, par Storer, p. 220.

Electrotechnique, p. 220. — Accumulateurs au plomb et zinc, par Dannert, p. 220. — Masseisolante pour organes d'appareils électriques, par Magdolf, p. 220.

Produits chimiques, p. 220. — Préparation de graphite, par Bergmann, p. 220. — Préparation des chlorures doubles d'aluminium et d'un métal alcalin, par Cie générale « L'alumine », p. 220. — Préparation du nitrite de sodium au moyen du nitrate, par De Becchi et Thibault, p. 220. — Préparation de céruse, par Crisp et Sanderson, p. 220. — Préparation de chlorates et de perchlorates, par Landin, p. 220. — Procédé pour dessécher les cyanures, par Gilmour, Underwood Chemical Works, p. 221. — Couleurs minérales à base d'oxyde de zinc et d'un autre oxyde métallique, par Hampe, p. 221.

Amidon, Sucre, Gommes, p. 221. — Procédé et appareil pour le désucrage des mélasses par l'hydroxysulfure (sulfhydrate) de baryum, par Langen, p. 221.

Corps gras, Savons, Bougies, Huiles minérales, p. 221. — Procédé de saponification des graisses ou huiles en acides gras et glycérine, par Twitchell, p. 221. — Procédé pour désulfurer les huiles minérales réfractaires, par Amend et Macy, p. 221.

Chaux, Ciments, Matériaux de construction, p. 221. — Préparation d'un ciment applicable à la réparation de vieux édifices, à la préparation de pierres artificielles, etc., par Steiger, p. 221. — Nouveau liant, analogue au ciment, dénommé lithiolithe, pour la fabrication d'agglomérés, pierres artificielles, etc., par Abenius, p. 221.

Essences volatiles, Parfums, p. 222. — Procédé de préparation du réuniol, par Heine et Cie, p. 222. — Préparation d'essence artificielle de violette, par Fritsche et Cie, p. 222.

Combustibles, Eclairage, Gaz, p. 222. — Procédé de préparation de briquettes, par Meyer, p. 222.

Poudres et Explosifs, p. 222. — Poudre sans fumée, par Francis Arlington Halsey et W. Chauncey Savage, p. 222. — Explosifs de sûreté à base de salpêtre d'ammoniaque, par Otto Frank, p. 222. — Perfectionnement à la préparation des explosifs, par Pike et Thew, p. 222. — Autre explosif anglais, par Kynoch et Cie et Cocking, p. 223. — Autre explosif de sûreté pour mines grisouteuses, par Orsman, p. 223.

Cuirs, Peaux, Tannerie, p. 223. — Appareil pour le tannage rapide, par Brookes, p. 223. — Procédé d'extraction des tannins, par Rau, p. 223.

Epuration et utilisation de résidus industriels, p. 223. — Procédé pour éliminer les sels solubles des terres alcalines des eaux industrielles, par Schrœder, p. 223.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 223. — Préparation de p-acétamidophénoxylacétamide au moyen d'acide p-nitrophénoxylacétique, par Fuchs, p. 223. — Préparation de p-acétamidophénoxylacétamide chloral, par Fuchs, p. 223. — Préparation de corps gras iodés ou bromés stables, par Merk, p. 223. — Préparation des deux vinyldiacétonalkamines, par Chemische Fabrik Schering, p. 223. — Préparation de produits de condensation des dérivés aromatiques de l'hydroxylamine avec des aldéhydes, par Farbenfabriken Bayer, p. 223. — Préparation d'un parfum au moyen de la triacétonediamine, de la triacétonamine ou de leurs dérivés alcoylés, par Chemische Fabrik Schering, p. 223.

OCTOBRE 1898. — 682e livraison.

Céramique et Verrerie, par M. Granger, p. 682.

Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture, par M. Frédéric Reverdin, p. 691.

Sur les kétones de la violette et les combinaisons avoisinantes de la série du citral (géranial), (*suite et fin*), par M. Ferd. Tiemann, p. 695.

Corps gras.

Saponification partielle des huiles et des graisses, par M. Rob. Henriques, p. 717.

Détermination de l'indice d'iode des corps gras, par M. Ashmann, p. 722.

Contribution à l'étude de la méthode de Hübl, par M. J. J. Wyss, p. 724.

Méthode pour reconnaitre la présence des huiles de coton, de sésame et d'arachide dans l'huile d'olive, par MM. M. Tortelli et R. Ruggeri, p. 725.

Recherche de l'huile de sésame dans le beurre et la margarine en présence de matières colorantes artificielles, par M. C. S. Neufeld, p. 732.

Réaction très sensible destinée à reconnaitre la présence d'une matière colorante azoïque jaune, employée dans la coloration des graisses, beurres, etc, par M. Joseph F. Geisler, p. 732.

Recherche de l'huile de sésame dans la margarine et le beurre, par Soltsien, p. 734. — Sur le rancissement des graisses, par Mjoën, p. 734. — Analyse des graisses d'os, par Shakoff et Schestakoff, p. 734. — Méthodes uniformes d'analyse des corps gras, par Ulzer, p. 735.

Alcool. — Fermentation.

L'alcool artificiel, par M. F. Fritzche, p. 736.

Les gaz des fours à coke source d'acide sulfoéthylique, par M. F. Fritzsche, p. 738.

Influence de la nutrition de la levure sur son énergie, par M. Heinzelmann, p. 740.

Les antiseptiques en distillerie, par MM. Cluss et Felber, p. 741.

Les ferments non figurés ou enzymes utilisés en distillerie et en brasserie, par M. James O'Sullivan, p. 742.

Substances diastasiques des moisissures, par M. Takamine, p. 744.

Substances diastasiques dans les céréales et leur utilisation, par M. Takamine, p. 745.

Influence du houblon sur les microbes, par M. Richardson, p. 745.

Huile essentielle du houblon, par M. Chapman, p. 746.

Influence de la pression sur la fermentation, par M. Evans, p. 747.

Varia.

Contribution à l'étude chimique du tabac, par M. Richard Kissling, p. 749.

Une nouvelle synthèse du guayacol, par M. Watson Smith, p. 754.

Académie des sciences.

Séance du 8 *août* 1898, p. 755. — Du nombre et de la symétrie des faisceaux libéro-ligneux du pétiole dans la mesure de la gradation des espèces végétales, par M. Ad. Chatin, p. 755. — Expériences sur la production des caractères alpins des plantes par l'alternance des températures extrêmes, par M. G. Bonnier, p. 755. — De l'obtention des cultures du bacille de Koch les plus propices à l'étude du phénomène de l'agglutination par le sérum sanguin des tuberculeux, par MM. Arloing et Courmont, p. 755. — Sur l'aldéhyde glyoxal monopyrocatéchine, par M. Moureu, p. 755. — Action de l'oxygène sur la levure de bière, par M. J. Effront, p. 755.

Séance du 16 *août* 1898, p. 756. — L'acide carbonique atmosphérique, par MM. Albert Lévy et Henriet, p. 756.

Séance du 22 *août* 1898, p. 756. — Sur les oxydes de sodium, par M. de Forcrand, p. 756. — Dosage du tannin, par M. Léo Vignon, p. 756. — Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents, par M. Mourelo, p. 757.

Société industrielle de Mulhouse.

Séance du 13 *juillet* 1898, p. 757.

Société industrielle de Rouen.

Procédé nouveau pour fabriquer l'acide chlorhydrique pur, par M. Le Roy, p. 760.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 225. — Preparation d'un produit de condensation de la p-phénétidine et du furfurol, par Chemische Fabrik Pfersee, p. 225. — Préparation du bromoxazolide et de chloroxazolide au moyen des o-acétyl-p-halogènephénols et de la phénylhydrazine, par Claus, p. 225. — Préparation de dichloroxypurines alcoylées, par Bœhringer, p. 225. — Préparation d'hétéroxanthine, de paraxanthine et d'hypoxanthine méthylées au moyen de la théobromine, par Bœhringer, p. 225. — Amino et hydrazino dérivés de la purine, par Bœhringer, p. 226. — Préparation de l'adénine, par Bœhringer, p. 226 — Préparation de peroxyde de trinitrophénylsodium, par Roswinkel, p. 226. — Dérivés acydilés des cyclobases asymétriques stables de la série des acétonalkamines, par Chemische Fabrik-Schering, p. 227. — Préparation de diméthylamidophényldiméthylpyrazolon, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 227. — Préparation du guaéthol, par Kalle et Cie, p. 227. — Procédé pour séparer des bases alcooliques pures, anhydres (hydramines) par distillation fractionnée de leurs solutions aqueuses, par Knorr, p. 227. — Préparation de méthényl di-p-phénétidine et de méthényl di-p-anisidine, par Goldschmidt, p. 227. — Préparation désinfectante à base d'aldéhyde formique et d'urée, par Goldschmidt, p. 228. — Préparation de produits d'addition de l'iodoforme et des bases soufrées quaternaires et de leurs sels, par Farbenfabriken Bayer, p. 228. — Préparation d'acide o-phtalaldéhydique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 228. — Préparation d'une méthylphénmorpholine, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 229. — Préparation des dérivés du guayacol et de la créosote, par Société chimique des usines du Rhône, p. 229. — Préparation de dérivés chlorés du toluène, par Société chimique des usines du Rhône, p. 229. — Préparations thérapeutiques extraites d'organes, par Hoffmann, La Roche et Cie, p. 229.

Corps gras, Gutta-percha, Celluloïd, p. 229. — Procédé pour conserver les toiles d'enveloppage employées pour la vulcanisation du caoutchouc, par Giraud, p. 229. — Procédé pour empêcher le caoutchouc et la gutta-percha de durcir, par Hornung et Hansel, p. 229.

Photographie, Photogravure, Reproductions, p. 229. — Procédé pour obtenir, d'après un négatif ou un positif, plusieurs images photographiques monochromatiques se complétant pour former une image en couleurs, par Brasseur et Sampolo, p. 229. — Préparation d'une émulsion sensible, par Wandrowsky, p. 230. — Préparation de papiers à copie directe, inaltérables, offrant un maximum de sensibilité pour les rayons les moins réfrangibles du spectre, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 230.

Fibres, Textiles, Teinture, Apprêts, p. 230. — Nouveau procédé de mordançage, par Pakes, p. 230. — Préparation de crin artificiel, par Langbeck, p. 230. — Préparation d'une fibre d'orties, par Warburton, p. 230. — Mercerisage des fibres végétales, par Farbenfabriken Bayer, p. 230.

Brevets pris à Paris.

Boissons, p. 231. — Fabrication d'un produit dit : « Pulque mexicano », par Calleja, p. 231.

Alcool, Ether, Vin, Vinaigre, p. 231. — Fabrication de l'alcool éthylique extrait de la cellulose, spécialement du bois, par Zdarck, p. 231. — Perfectionnements aux épurateurs de flegmes et alcools bruts, par Jannet, p. 231. — Procédé de vieillissement accéléré des boissons alcooliques, par Morel de Tangry, p. 231. — Procédé perfectionné réalisant simultanément la décoloration des moûts de raisin et de vins, et l'amélioration de leur bouquet et celui des eaux-de-vie dérivées et préservant les vins de la maladie, par Martinand, p. 231.

Sucre, p. 231. — Dispositif pour la cristallisation des masses cuites préparées avec les arrière-produits, par Folscher, p. 231. — Procédé de cristallisation, par Abraham, p. 231. — Nouveau procédé d'épuration des jus sucrés appelé carbonatation centrifuge, par Hignette, p. 231. — Procédé d'épuration des égouts de turbinage et mélasses obtenus dans la fabrication du sucre de betteraves, de canne et autres matières premières analogues, par Ander, p. 232. — Procédé pour le travail des égoûts et la réduction du travail des produits secondaires dans les sucreries, par Steutzel, p. 232. — Purification des clairces épuisées de raffinerie, par Gebracht et Wiechmann, p. 232.

Engrais, Amendements, p. 232. — Epuration des eaux ménagères et fétides des villes, par Algemeine Bau Gesellschaft fur Wasser Versorgung und Canalisirung, p. 232. — Procédé et appareil pour le traitement des déchets, ordures et autres détritus, par Rissmuller, p. 232. — Fabrication de nitrophosphate, par Coignet et Cie, p. 232. — Procédé pour fabriquer des superphosphates doubles, par Schüler, p. 232. — Procédé nouveau destiné à combattre les maladies de la vigne, des plantes, oïdium, mildew, etc., par Bichon, p. 232.

Matières organiques alimentaires et autres et leur conservation, p. 232. — Préparation d'aliments à base de caséine, par Chemische Fabrik Schering, p. 232. — Procédé pour augmenter la durée de conservation du bois créosoté, par Brissonnet, p. 232. — Procédé de conservation des œufs, par Rover, p. 233. — Stérilisation du lait à froid de façon à conserver toutes les qualités du lait cru, par De Lavallée, p. 233. — Congélation des viandes, denrées alimentaires, etc., par Société Rouart, p. 233. — Fabrication de produits à base de caséine, solubles dans l'eau, par Backhaus, p. 233.

Corps gras, Bougie, Parfumerie, p. 233. — Préparation d'un savon de calcium soluble dans l'eau, par Wizcensky, p. 233. — Savon antiseptique à base de résorcine, par Guesquin, p. 233. — Procédé de désodorisation des graisses, par Culmann, p. 233. — Procédé de saponification par des réactifs à l'état naissant, par Rivière, p. 233. — Séparation du géraniol, du citronnellol contenus dans les essences de roses, de géraniums, de palma rosa, de citronnelle et autres, par Flatau et Labbé, p. 233. — Perfectionnement dans la fabrication du musc artificiel, par Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse, p. 234. — Nouveau corps dénommé «pseudo-ionone» et ses diverses transformations avec leur application industrielle, notamment en parfumerie, par Tiemann, p. 234.

Essences, Résines, Vernis, Caoutchouc, Huiles minérales, p. 234. — Perfectionnement dans le raffinage des pétroles, par Smith, p. 234. — Perfectionnement dans les compositions de caoutchouc, gutta et autres gommes, par Garnier et Prescott, p. 235. — Procédé de fabrication de feuilles compactes unies au façonnage de caoutchouc non vulcanisé, se prêtant indistinctement à la vulcanisation à chaud ou à froid, par Schumacher, p. 235.

Papeterie, p. 235. — Procédé pour extraire la cellulose de la fane de pomme de terre, par Leffler, p. 235.

Cuirs et Peaux, Tannerie, p. 235. — Procédé de tannage, par Streich, p. 235. — Nouveau traitement pour toutes espèces de cuirs tannés donnant des produits pouvant résister à l'eau et à des solutions aqueuses, par Dreher, p. 235. — Perfectionnements dans les procédés d'épilation des peaux, par Holmes, p. 235. — Perfectionnement dans la fabrication du cuir verni ou laqué, par Société Velvril et Cie, p. 235.

Métallurgie, Electrométallurgie, p. 235. — Procédé pour la fabrication de la fonte malléable, par Legénisel et Walrand, p. 235. — Perfectionnement dans la fabrication ou le traitement des plaques de blindage et dans les appareils employés à cet effet, par Jamison, p. 235. — Perfectionnement dans la fabrication et le traitement de l'acier ou de l'acier au nickel ainsi que dans les appareils employés à cette fabrication, par Jamison, p. 236. — Procédé pour recuire les pièces de fonte, par King Annealing Process Company, p. 236. — Méthode perfectionnée pour extraire les métaux de leurs minerais ou composés oxygénés, pulvérisés ou finement divisés, par Rudolphs et Landin, p. 236.

Métaux autres que le fer, p. 236. — Procédé pour plaquer les métaux dont le point de fusion est plus bas que celui des métaux à y appliquer, par Dunkelsbuhler, Wuchwitz et Sœkler, p. 236. — Procédé perfectionné du traitement des minerais sulfurés mélangés, par Ketchum, p. 236. — Procédé de traitement des minerais de nickel silicatés, par Raymond et Pardon, p.236.— Procédé humide pour l'extraction de l'or, par Lundstrom, p. 236. — Précipitation du cobalt et du nickel par le zinc, par Grosse-Bohle, p. 236. — Perfectionnement dans le traitement des minerais de sulfure de plomb, par Ganelin, p. 237. — Procédé d'application de feuilles de nickel obtenues par voie galvanique sur des surfaces ou matières quelconques telles que : papier, carton, toile, acier, soie, etc., par Landauer, p. 237. — Nouveau bronze d'aluminium-nickel, par Secretan, p. 237. — Extraction de l'or et de l'argent à l'état fin contenus dans les minerais, métaux et produits métallurgiques aurifères et argentifères et la récupération concomitante de tous les produits chimiques mis en œuvre, par Soulage, p. 237. — Traitement des minerais complexes contenant du fer, du plomb, du cuivre et du zinc, par Jacob, p. 237. — Perfectionnement dans la production des dépôts électrolytiques de cuivre et autres métaux sur des cathodes rotatives, par The Electrical Copper C°, p. 237. — Traitement de l'aluminium pour le rendre résistant et élastique en vue de ses applications industrielles, par Castanet et Michel, p. 238.

Poudres, Matières explosives, p. 238. — Poudre sans fumée, par Pirsch, p. 238. — Poudres à canon, par Volney, p. 238. — Fabrication d'un explosif au moyen de la mélasse, par Regensburger, p. 238.

Céramique, Verrerie, p. 238. — Nouveau genre de décoration métallique des objets céramiques, grès, porcelaines, faïences, etc., par Keller, frères, p. 238.

Photographie, p. 238. — Perfectionnement dans les procédés de photographie en couleur, par Dugardin, p. 238. — Nouveau révélateur de l'image photographique par l'emploi des glycines, des diamines aromatiques, par Hauff, p. 239.

Eclairage, Chauffage, Allumettes, Gaz, p.239. — Allumettes à phosphore amorphe et sans phosphore s'enflammant sur tout corps sans frottoir et résistant à l'humidité, par Bertrand, p. 239. — Procédé destiné à augmenter l'action de l'hyposulfite de plomb employé comme agent composant d'une pâte inflammable, par Gurovits et Bals, p. 239. — Nouvelles compositions autolumineuses, par Braly, p. 239. — L'acétylène au nouveau carbure de calcium ne se décomposant plus à l'air et produisant régulièrement du gaz à odeur agréable et pénétrante, par Meill, p. 239. — Mode de traitement du carbure de calcium en vue d'obtenir le carbure dit carbure de sûreté, par Yvonneau, p. 239. — Nouveau procédé pour préparer des carbides métalliques, par

Deutsche Carbid und Acetylen Gesellschaft, p. 239. — Nouveau procédé de préparation des carbides métalliques, par Deutsche Carbid und Acetylen Gesellschaft, p. 240.

Action de l'ammoniaque sur l'hydroquinone, par M. A. Pabst, p. 240.

NOVEMBRE 1898. — 683e Livraison.

Les industries chimiques à l'exposition nationale suisse de Genève, 1896, par M. Frédéric Reverdin, p. 761.

Sur le dosage rapide des principaux éléments des produits sidérurgiques, par M. L. Campredon, p. 778.

Les nouveaux colorants phénoliques, par M. Rodolphe Bernard, p. 782.

Contribution à l'étude des huiles pour graissage et plus spécialement des oléonaphtes, par M. A. Chenevier, p. 785.

Métallurgie. — Electrométallurgie.

Méthodes actuelles d'essai du fer et de l'acier, par M. Kreutzpointner, p. 790.

Sur les divers procédés applicables au traitement des galènes argentifères contenant du zinc, par M. J. O J. Steinhart, p. 794.

Progrès de l'électrométallurgie en 1897, par M. Andreoli, p. 801.

La cyanuration des minerais d'or, par M. S. B. Christy, p. 802.

Influence de l'antimoine sur la résistance des laitons au laminage, par M. Erwing S. Sperry, p. 805.

Electrolyse des cuivres argentifères, par W. Terrill, p. 808. — Traitement économique des slimes aurifères, par C. Butters, p. 808. — La cyanuration des minerais d'or sulfureux, par R. Recknagel, p. 809.

Chimie agricole.

Méthode pour l'analyse des engrais artificiels, combinées par la commission analytique de l'Association allemande des fabricants d'engrais, par M. de Grueber, p. 814.

Etude comparée des différentes méthodes pour le dosage de l'amidon, par MM. H. W. Wiley et W. H. Krug, p. 823.

Dosage du perchlorate dans le salpêtre du Chili, par M. O. Fœrster, p. 828.

Notices diverses.

Oxydation de l'aniline, par MM. Eug. Bamberger et F. Tchirner, p. 829.

Composition des cendres de quelques matières tannantes brutes, par MM. W. K. Alsop et J. H. Yocum, p. 831.

Varia.

Inauguration des cours de l'Ecole de physique et de chimie industrielles, p. 833.

Académie des Sciences.

Séance du 29 *août* 1898, p. 836. — Modification des organes dans la course de soixante-douze heures en bicyclette, étudiée par la phonendoscopie, par MM. Bianchi et Regnault, p. 836.

Séance du 5 *septembre* 1898, p. 836. — Sur un siliciure de tungstène, par M. Vigouroux, p. 836. — Sur la toxicité des sels de cuivre à l'égard des végétaux supérieurs, par M. Coupin, p. 836.

Séance du 12 *septembre* 1898, p. 836. — Sur l'extraction industrielle de la thorine, par MM. Wyrouboff et Verneuil, p. 837. — Sur l'adhérence des bouillies cupriques utilisées pour combattre les maladies cryptogamiques de la vigne, par MM. Guillon et Guirand p. 837.

Séance du 19 *septembre* 1898, p. 837. — Sur les colorations des émaux de grand feu de porcelaine, par MM. Le Chatelier et Chapuy, p. 838.

Séance du 26 *septembre* 1898, p. 838. — Action de la chaux et du carbonate de calcium sur certaines matières humiques naturelles, par M. G. André, p. 838.

Société industrielle de Mulhouse.

Séance du 14 *septembre* 1898, p. 839. — Rapport sur les travaux de Ad. von Bayer, par M. Nœlting, p. 839. — Rapport sur la Badische Anilin und Sodafabrik, par M. A. Scheurer, p. 840.

Revue des brevets.

Le procès Levinstein contre les Farbwerke de Hœchst, p. 241.

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

A. — Brevets allemands accordés par l'office de Berlin en août et septembre 1898

Préparation d'acides oxynaphtaldéhydesulfoniques, par Geigy et Cie, p. 242. — Préparation de couleurs vertes, solides aux alcalis de la série du diphénylnaphtylméthane, par Geigy, p. 242. — Préparation d'une couleur brune teignant sur mordants, dérivée du gossypol, par Marchlewsky, p. 242. — Préparation de couleurs teignant sur mordants, dérivées des résorcines-céruléines substituées par des halogènes, par Meister, Lucius et Bruning, p. 242. — Couleurs disazoïques secondaires, dérivées de l'éthényltriamidonaphtaline, par Farbwerk Friedrichsfeld, p. 243. — Couleurs du groupe du vert malachite, préparées au moyen de l'acide benzaldéhyde-2-4-disulfonique, par Geigy et Cie, p. 243. — Préparation des dérivés de substitution chlorés du toluène, par Société chimique des Usines du Rhône, p. 243. — Colorants polyazoïques dérivés de bases amido-ammoniums, par Meister, Lucius et Bruning, p. 243. — Couleurs polyazoïques teignant directement le coton, par Schneider, p. 243. — Préparation de leucobases de la série du diphénylnaphtylméthane, par Bayer et Cie, p. 244. — Colorants rouges de la série du triphénylméthane, par Jules Ville, p. 244. — Colorants soufrés noirs pour coton, par Vidal, p. 244. — Préparation de colorants soufrés au moyen des acides naphtalinepolysulfoniques, par Kalle et Cie, p. 244. — Préparation de couleurs brunes teignant sur mordants au moyen du gossypol et de composés nitrosés, par Marchlewsky, p. 244. — Préparation de disazoïques secondaires basiques au moyen des bases amido-ammoniums, par Meister, Lucius et Bruning, p. 244. — Préparation de dinitrochrysazine, par Bayer et Cie, p. 244. — Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Bayer et Cie, p. 245. — Préparation d'acide p-dinitrodibenzyldisulfonique au moyen de l'acide p-nitrotoluène-o-sulfonique, par Geigy et Cie, p. 245. — Préparation de colorants solides à la lumière et au lavage au moyen de β-dikétones, par Meister, Lucius et Brüning, p. 245. — Préparation de bases soufrées dérivées de l'alcool anhydro-amidobenzylique et de ses homologues, par Kalle et Cie, p. 245. — Préparation de couleurs disazoïques secondaires pour coton, dérivées de la nitro-m-toluylènediamine, par Bayer et Cie, p. 245. — Préparation de colorants bleus verts de la série du triphénylméthane au moyen de l'acide aldéhyde-o-phtalique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 245. — Procédé pour obtenir sur fibre des teintures solides brunes et noires, au moyen du naphtol et du tétrazocarbazol, par Meister, Lucius et Brüning, p. 246. — Perfectionnement dans le mercerisage des fibres végétales au moyen de lessives alcalines, par Meister, Lucius et Brüning, p. 246. — Préparation de couleurs du groupe des m-amidophénolphtaléines, par Badische Anilin und Sodafabrik (2 brevets), p. 246. — Préparation de couleurs teignant sans mordants, par Vidal, p. 246. — Préparation de couleurs à l'aide de l'acide dichloranthrachrysonedisulfonique et d'amines aromatiques primaires, par Meister, Lucius et Brüning, p. 247.

B. — Brevets français.

Fabrication de matières colorantes dérivant de la tétranitroanthrachrysone, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 247. — Préparation de matières colorantes violettes, bleues, vert-bleu et noires pour coton, par Badische Anilin und Sodafabrick, p. 247. — Transformation des acides amidobenzoylbenzoïques substitués en combinaisons anthracéniques corres-

pondantes, par Société anonyme de Saint-Denis, p. 247. — Préparation de nouvelles matières colorantes du triphénylméthane par condensation sulfurique des hydrols tétralcoylés avec les hydrazines aromatiques et sans oxydation ultérieure, par The Vidal fixed Anilin Dyes Limited, p. 248. — Préparation de matières colorantes au moyen de la dinitronaphtaline, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 248. — Perfectionnement apporté dans la fabrication des aldéhydes benzoïques o-substituées, par Kalle et Cie, p. 248. — Préparation de matières colorantes disazoïques en partant de l'acide picramique, par Cie parisienne des couleurs d'aniline, p. 249. — Fabrication d'acides penta et hexaoxyanthraquinonedisulfoniques, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 249. — Production d'acides naphtacétolsulfoniques et de matières colorantes nouvelles qui en dérivent, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, p. 250.

C. — Brevets anglais.

Manufacture de nouvelles matières colorantes trisazoïques teignant le coton sans mordant et susceptibles de fournir des nuances bleues par développement sur fibre, par Société pour l'industrie chimique, p. 251. — Production de matières colorantes pour coton, par Bayer et Cie, p. 251. — Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par Société chimique des usines du Rhône, p. 251. — Manufacture de nouvelles matières colorantes, par Levinstein et Cie, p. 252. — Matières colorantes de la série de l'anthraquinone, par Bayer et Cie, p. 252. — Préparation d'une nouvelle base et de matières colorantes polyazoïques directes qui en dérivent, par Hans Schneider, p. 253. — Nouvelles matières colorantes noires dérivées de la naphtazarine, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 253. — Perfectionnements dans la production d'enlevages sur indigo, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 253. — Nouveaux dérivés d'alkylhydroxyparamidobenzènes, par Claus, Rée et Marchlewsky, p. 253. — Matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Bayer et Cie, p. 254. — Manufacture d'acides aldéhydonaphtosulfoniques ou carboxyliques et de nouvelles matières colorantes bleues ou vertes qui en dérivent, par Geigy et Cie, p. 254. — Production d'acides sulfiniques de la série aromatique, per Bayer et Cie, p. 255. — Nouveaux colorants polyazoïques, par Geigy et Cie, p. 255. — Matières colorantes vertes et bleues solubles dans l'eau, par Meister, Lucius et Bruning, p. 255. — Colorants basiques dérivés des azosafranines, p. 255. — Colorants noirs diazoïques, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 256. — Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes directes, par Green et Wahl, p. 256. — Manufacture d'acides paranitrobenzaldéhyde orthosulfoniques et de matières colorantes dérivées, par Green et Wahl, p. 256. — Nouvelles matières colorantes dérivées de l'acide paranitrodibenzyldisulfonique, par Geigy et Cie, p. 257. — Perfectionnement dans la préparation de matières colorantes et de produits intermédiaires, par Société des usines du Rhône, p. 257. — Perfectionnement dans la manufacture de couleurs, par Wilson et Stewart, p. 257. — Manufacture d'acides naphtacétoldisulfoniques et de matières colorantes dérivées, par Société pour l'industrie chimique, p. 257. — Nouvelles matières colorantes de la série des rhodamines, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 258. — Production de matières colorantes, par Levinstein et Cie, p. 258. — Matière colorante jaune contenant du soufre, par Goldberg, Sieperman et Flemming, p. 259. — Nouvelles matières colorantes pour mordants, par Gassmann, p. 259. — Colorants dérivés des amidophénols, par Cassella et Cie, p. 259. — Perfectionnements dans la manufacture de dérivés de la naphtaline, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p, 259.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Brevets divers, p. 260. — Procédé électrocapillaire pour imprégner et colorer des substances poreuses et notamment le bois, par Rodon et Bretonneau, p. 260. — Masse cornée artificielle à base de caséine, par Hansen, p. 260.

Métallurgie, Métaux, p. 260. — Procédé de réduction de la blende plombifère et d'autres minerais contenant du plomb, par Angel, 260. — Extraction de l'or de ses minerais, par Wichmann, p. 260. — Préparation de sulfure d'aluminium, par Blackmore, p. 260. — Traitement des minerais de plomb ou de zinc plombifère, par Ganelin et Block, p. 260. — Traitement de minerais complexes, par Armstrong, p. 261. — Préparation d'oxyde de fer magnétique, par Peak, p. 261. — Procédé pour durcir l'aluminium, par Coppée et Kemplen, p. 261. — Procédé de soudure pour l'aluminium, par Coppée et Kemplen, p. 261. — Préparation de plomb métallique et de blanc de plomb au moyen de galène, par Alice Macdonald, p. 261. — Procédé pour recouvrir galvaniquement l'aluminium avec d'autres métaux, par Quintaine, Lepsch et Weil, p. 261.

Electrotechnique, p. 261. — Préparation électrolytique d'enduits conducteurs de carbone ou de corps carbonés, par Cœhn, p. 261. — Masse isolante et masse conductrice préparées au moyen de goudron, d'asphalte et autres substances analogues, par Lessing, p. 261.

Produits chimiques, p. 261. — Traitement des algues pour l'extraction de l'iode, par James, p. 261. — Perfectionnement à la préparation des alcalis caustiques, par Worsley et la United Alkali C° Limited, p. 262. — Préparation de blanc de plomb, par Mac Arthur, p. 262. — Préparation de carbonate de baryum avec le sulfate de baryte naturel, par Lévy et Cie, p. 262. — Préparation d'acide chlorhydrique pur, par Wylde et Kynaston, p. 262. — Préparation de nitrate d'ammonium avec production concomitante de soude caustique, par Johnson, p. 262. — Préparation de corindon artificiel, fondu ou filtré, par Dœllner, p? 262. — Préparation d'acide oxalique, par Zacher, p. 262. — Préparation de cyanures, par Blackmore, p. 262. — Perfectionnement à la préparation des alcalis caustiques, par Ryan, Dyson et la United Alkali C° Limited, p. 263. — Préparation de nitrate d'ammonium et d'alcali caustique, par Garroway, p. 263. — Séparation de la thorine d'avec les autres terres rares, par Brauner, p. 263. — Préparation de nitrate alcalin au moyen du nitrate et d'oxyde ferreux, par Chemische Fabrik Grunau, p. 263. — Préparation de cyanures au moyen des sulfocyanures, par la United Alkali C° Limited, p. 263.

Céramique, p. 263. — Procédé de production d'étiquettes émaillées sur flacons ou autres objets en verre, par Buffet et Henry, p. 263.

Chaux, Ciments, p. 263. — Fabrication de ciments au moyen des scories de hauts-fourneaux, par Société métallurgique de Champigneulles et Neuves-Maisons, p, 263. — Perfectionnement à la fabrication du ciment de scories, par Curtin, p. 264.

Amidon, Sucre, Gommes, p. 264. — Régénération de l'oxyde de plomb des boues de saturation du saccharate, par Kassner, p. 264. — Procédé pour séparer les sucres par filtration sous forme de saccharates, par Kassner, p. 264.

Alcool, Ether, Vinaigre, p. 264. — Procédé de purification de l'alcool, par Maiche, p. 264. — Préparation d'une solution fermentescible au moyen des drèches de brasserie, pulpes de distillerie, etc., par Bailey, p. 264.

Produits alimentaires, p. 264. — Procédé de remplissage des bouteilles d'eaux minérales naturelles, par Eigel, p. 264. — Procédé de conservation de substances alimentaires au moyen du soufre, par Wohl et Heinzerling, p. 264.

Cellulose, p. 265. — Traitement des bois destinés à la fabrication de caisses sonores, par Zach, p. 265.

Combustibles, Eclairage, Gaz, p. 265. — Procédé pour désodoriser et épurer le pétrole, par Bragg, p. 265. — Composition pour corps incandescents, par Mahler, p. 265. — Préparation de gaz pour l'éclairage, le chauffage ou la production de force motrice,

par Stattler, p. 265. — Gaz pour éclairage, chauffage, etc., par Giatti et Cie, p. 265. — Préparation de charbons et de filaments pour lampes électriques, doués d'un grand pouvoir émissif, par Douglas-Willau et W. Bowen, p. 265. — Mélange d'acétylène et d'hydrogène ou de carbures plus riches en hydrogène que l'acétylène, par Macé, p. 265. — Procédé de désulfuration des pétroles, par Colin, p. 265. — Emploi de l'alcool pour éclairage, par Hempel, p. 265.

Poudres, Explosifs, p. 266. — Poudre pour mines ou armes de guerre remplaçant la poudre noire, par Westphalische-Anhaltische Sprengstoff Actiengesellschaft, p. 266. — Procédé pour préparer sans danger des explosifs à base d'hydrocarbures ou phénols nitrés, par Müller, Oberlænder, Fuchs et Compertz, p. 266. — Poudre progressive et procédé pour sa préparation, par les héritiers d'Alfred Nobel, p. 266. — Explosifs à base de nitroglycérine, par la Société « La Carbonite », p. 266. — Préparation d'une cellulose modifiée, amorphe, propre à la fabrication des explosifs, par Cross, Bevan et Bealde, p. 266. — Explosif de sûreté, par Greaves et Hann, p. 266. — Purification des nitrocelluloses, par Stevens, p. 266. — Explosif de sûreté, par Rosenthal, p. 266. — Explosifs à base de nitrate d'ammonium, par Bencké, p. 266.

Epuration et utilisation de résidus industriels, p 266. — Procédé pour séparer les substances organiques des lessives du traitement sulfitique de la cellulose, par Carl Goldschmidt, p. 266.

Engrais, p. 267. — Procédé de fertilisation du sol destiné à la culture des céréales au moyen du bacille alpha de Ellenbach, par Caron, p. 267.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 267. — Préparation des dérivés de la phorone avec l'hydroxylamine, par Chemische Fabrik Schering, p. 267. — Préparation d'imidohydrines et d'imido-éthers correspondants, par Eschweiller, p. 267. — Ether opianique du diméthyléthylcarbinol, par Carl Goldschmidt, p. 268. — Préparation de la théobromine, par Bœhringer, p. 268. — Transformation du groupe C^3H^5(CH : $CH.CH^3$ ou CH^2.CH : CH^2) des composés aromatiques en groupe aldéhydique au moyen de l'ozone, par Otto et Verly, p. 263. — Dérivés acidylés de la vinyldiacétonalkamine fondant à 138° C., par Chemische Fabrik Sehering, p. 268. — Préparation de mono et de dioxypurine ainsi que de leurs dérivés alcoylés au moyen de la trichlorpurine, par Bœhringer, p. 268. — Procédé pour condenser les aldéhydes avec les corps qui contiennent un groupe méthylène entre deux groupes négatifs, par Knœvenagel, p. 269. — Préparation de produits de condensation de la p-phénétidine avec le glucose et le galactose, par Claus et Rée, p. 269. — Préparation d'un aliment à base de caséine ne donnant pas de coagulum par ébullition avec l'eau, par Chemische Fabrik Sehering, p. 269. — Procédé pour condenser les aldéhydes aromatiques avec l'acide malonique, par Knœvenagel, p. 269. — Préparation de sels de guanidine, par Goldberg, p. 270. — Préparation des dérivés bromés de l'acétone, par Lederer, p. 270. — Préparation des sulfochlorures du toluène, par Société chimique des usines du Rhône, p. 270. — Préparation de pipérazine, par Chemische Fabrik Sehering, p. 271. Préparation d'acétanilide ou d'acétoluide, par Matheson et Cie, p. 271. — Préparation d'o-brom-méthylquinoléine et d'o-brom-méthyl-bromquinoléine, par Claus, p. 271. — Préparation soluble à base de caséine et de glycérophosphates, par Bauer, p. 271. — Produit de condensation du tannin et du chloral, par Farbenfabriken Bayer, p. 272. — Préparation d'un tannate d'oxyiodure de bismuth, par Schmid, p. 272. — Préparation d'acide aldéhydobenzoïque et de produits intermédiaires, par Société Chimique des usines du Rhône, p. 272. — Préparation d'acides nitro-alphylpyruviques, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 272.

DECEMBRE 1898. — 684e Livraison.

Les industries chimiques à l'Exposition nationale Suisse, Genève, 1896, (*Suite et fin*) ; par M. F. Reverdin, p. 841.

Etude analytique des dérivés tartriques bruts et raffinés du vin ; par M. Léonce Fabre, p. 852.

Chimie analytique appliquée.

Sur l'analyse commerciale des bauxites au point de vue de leur utilisation à la fabrication de l'alun ; par MM. W. B. Philips et D. Hancock, p. 850.

Action de l'acide azotique sur l'étain en présence des métaux du groupe de fer, par M. Van Laent, p. 866.

Analyse des manchons à incandescence, par M. E. Hintz, p. 869.

Sur un procédé pour le titrage de l'acide sulfurique combiné ; par M. Max Reuter, p. 870.

Méthode colorimétrique pour doser la silice dans l'eau, par MM. Jolles et Neurath, p. 871. — Emploi de l'acétylène comme réactif dans l'analyse quantitative, par Soderbaum, p. 872. — Dosage de très petites quantités d'acide phosphorique, par Jolles et Neurath, p. 873. — Dosage de l'alcool méthylique mélangé à l'alcool éthylique, par Lam, p. 874.

Vins. — Fermentations.

La décoloration des vins et des moûts ; par M. P. Petit, p. 877.

Mode d'action du charbon dans l'épuration des alcools ; par M. Gladenapp, p. 880.

La diastase. — Préparation, nature, dosage ; par MM. Sykes et Hussey, p. 884.

Sur certains principes de la canne à sucre ; par M. Raciborsky, p. 885.

Influence des méthodes de brassage sur la composition des moûts ; par MM. Jalowetz et Hubert, p. 886.

Recherche de l'alcool dénaturé repurifié dans les liquides alcooliques ; par M. Loock, p. 888.

Varia.

De la double réfraction elliptique et de la tétraréfringence du quartz dans le voisinage de l'axe ; par le Dr G. Quesneville, p. 889.

Académie des Sciences.

Séance du 3 *octobre* 1898, p. 901. — Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium ; par M. Moissan, p. 901. — Augmentation du poids du corps et transformation de la graisse en glycogène, par M. Bouchard, p. 901.

Séance du 10 *octobre* 1898, p. 903. — Observations sur la transformation supposée de la graisse en glycogène ; par M. Berthelot, p. 903. — Sur le phène tribromé 1.3.5, triiodé 2.4.6 ; par M. Istrati, p. 903. — Sur une quinoléine diiodée ; par M. Istrati, p. 904. — Dosage volumétrique de l'aldéhyde éthylique ; par M. Rocques, p. 904. — Sur la composition et la valeur alimentaire des haricots indigènes ; par M. Balland, p. 904.

Séance du 17 *octobre* 1898, p. 905. — Sur un alliage antique, par M. Berthelot, p. 905. — Sur la solubilité du camphre ; par MM. Istrati et Zoharia, p. 905. — Sur la transformation de la graisse par oxydation directe ; par M Hanriot, p. 905.

Séance du 24 *octobre* 1898, p. 906. — Sur la décomposition par le chlorure d'aluminium d'un carbure saturé linéaire ; par MM. Friedel et Georges, p. 906. — Sur le poids atomique du tellure ; par M. Vilde, p. 906. — Sur l'amalgame de calcium ; par M. Ferré, p. 907.

Séance du 31 *octobre* 1898, p. 907. — Action de la phénylhydrazine sur l'acide chloranilique ; par M. Descamps, p. 907.

Société industrielle de Mulhouse.

Séance du 12 *octobre* 1898, p. 908.

Erratum, p. 908.

Revue des brevets.

Sur la réaction de Willgerodt ; par M. Pabst, p. 273.

Sur le noir Vidal ; par M. Pabst, p. 274.

Table générale des Matières par ordre Alphabétique

CONTENUES

DANS L'ANNEE 1898 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE (*)

A

Académie des sciences.

Séance du 8 novembre. . . .	1897,	I	page	70
» 15 novembre	»	I	»	72
» 22 novembre	»	I	»	75
» 29 novembre	»	I	»	76
» 6 décembre	»	II	»	150
» 13 décembre	»	II	»	152
» 20 décembre	»	II	»	153
» 27 décembre	»	II	»	156
» 3 janvier.	1898,	II	»	158
» 10 janvier.	»	III	»	223
» 17 janvier.	»	III	»	225
» 24 janvier.	»	III	»	228
» 31 janvier.	»	III	»	229
» 7 février.	»	III	»	231
» 14 février.	»	IV	»	306
» 21 février.	»	IV	»	307
» 28 février.	»	IV	»	308
» 7 mars.	»	IV	»	309
» 14 mars.	»	V	»	366
» 21 mars.	»	V	»	368
» 28 mars.	»	V	»	369
» 4 avril.	»	V	»	371
» 12 avril.	»	VI	»	446
» 18 avril.	»	VI	»	447
» 25 avril.	»	VI	»	449
» 2 mai	»	VI	»	450
» 9 mai	»	VI	»	452
» 16 mai	»	VII	»	523
» 23 mai	»	VII	»	524
» 31 mai	»	VII	»	525
» 6 juin.	»	VII	»	526
» 13 juin.	»	VIII	»	601
» 20 juin.	»	VIII	»	602
» 27 juin.	»	VIII	»	605
» 4 juillet.	»	VIII	»	606
» 11 juillet.	»	IX	»	665
» 18 juillet.	»	IX	»	667
» 25 juillet.	»	IX	»	668
» 1er août	»	IX	»	670
» 8 août.	»	X	»	755
» 16 août.	»	X	»	756
» 22 août.	»	X	»	756
» 29 août.	»	XI	»	836
» 5 septembre. . . .	»	XI	»	836
» 12 septembre. . . .	»	XI	»	837
» 19 septembre. . . .	»	XI	»	837
» 26 septembre. . . .	»	XI	»	838
» 3 octobre	»	XII	»	901
» 10 octobre	»	XII	»	903
» 17 octobre.	»	XII	»	905
» 24 octobre	»	XII	»	906
» 31 octobre	»	XII	»	907

Académie des sciences. — Etat de l'Académie des sciences au 1er janvier 1898, II, p. 158. — Distribution des prix, III, p. 223. — Commissions de prix chargées de juger les concours de 1898, V, p. 371.

Acétylbutyrate d'éthyle-β-isopropyle et acides diisopropylhéxènedioïques stéréoisomères ; par MM. Barbier et Grignard, III, p. 227.

Acétylène. — Limites d'explosibilité des mélanges d'air et d'acétylène ; par M. Clowes, II, p. 149. — Emploi de l'acétylène comme réactif dans l'analyse ; par M. Söderbaum, XII, p. 872.

Acétylfurfurane. — Sur l'acétylfurfurane et sa présence dans le goudron de bois; par M. Bouveault, II, p. 157.

Acide azotique. — Sur la décomposition de l'acide azotique à des températures peu élevées ; par M. Berthelot, IX, p. 665. — Sur la réaction entre l'hydrogène libre et l'acide azotique ; par M. Berthelot, VIII, p. 606.

Acide azothydrique. — Méthode facile pour préparer l'acide azothydrique ; par MM. M. Dennstedt et W. Göhlich, III, p. 213.

Acides benzoïques substitués. — Sur les acides diméthylamido-diéthylamido-orthobenzoyl et orthobenzyl-benzoïques et quelques-uns de leurs dérivés ; par MM. Haller et Guyot, VI, p. 450.

Acide carbonique. — Sur la corrélation entre la réduction par l'hydrogène naissant, l'électrolyse et la photolyse de l'acide carbonique ; par M. A. Bach, IV, p. 241.

Acide chloranilique. — Action de la phénylhydrazine sur l'acide chloranilique ; par M. Descamps, XII, p. 907.

Acide chlorhydrique. — Les touries à acide chlorhydrique ; par M. Pülzer, III, p. 197. — Procédé nouveau pour fabriquer l'acide chlorhydrique pur ; par M. Le Roy, X, p. 760.

Acide cyanique. — Sur les éthers isocyaniques et la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide ; par M. Lemoult, II, p. 159.

Acide cyanurique. — Sur les isocyanates alcooliques et la formule de constitution de l'acide cyanurique ; par M. Lemoult, I, p. 76.

Acide diméthylsuccinique. — Sur la préparation et l'éthérification de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique ; par M. Blaise, IV, p. 311.

Acide éthylphosphorique. — Chaleur de neutralisation de l'acide éthylphosphorique ; par M. Belugou, VI, p. 448.

Acide formique. — Dosage de l'acide formique en présence d'acide acétique et de corps organiques facilement oxydables ; par M. A. Leys, IX, p. 632.

Acide orthosilicique. — Sur l'acide orthosilicique ; par MM. T. H. Norton et O. M. Roth, III, p. 211.

Acide phosphorique. — Etude sur l'acide phosphorique dissous par les eaux du sol ; par M. Schlœsing fils, IX, p. 669. — Dosage de très petites quantités d'acide phosphorique ; par MM. Jolles et Neurath, XII, p. 873.

Acide sulfurique. — Sur un procédé pour le titrage de l'acide sulfurique combiné, par M. Max Renter, XII, p. 870.

Acide tartrique. — Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide tartrique ; par M. John Moszcenski, VIII, p. 587. — Etude analytique des dérivés tartriques bruts et raffinés du vin ; par M. L. Fabre, XII, p. 852.

Acide térébique. — Synthèse de l'acide térébique ; par M. Blaise, III, p. 229.

Acide tétraméthylglutarique. — Synthèse de l'acide tétraméthylglutarique ; par M. Blaise, VIII, p. 604.

Acidité urinaire. — Sur le dosage de l'acidité urinaire ; par M. Joulie, II, p. 155. — Dosage de l'aci-

(*) Les chiffres en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1898. — I. Janvier, liv. 673. — II. Février, liv. 674. — III. Mars, liv. 675. — IV. Avril, liv. 676. — V. Mai, liv. 677. — VI. Juin, liv. 678. — VII. Juillet, liv. 679. — VIII. Août, liv. 680. — IX. Septembre, liv. 681. — X. Octobre, liv. 682. — XI, Novembre, liv. 683. — XII. Décembre, liv. 684.

dité urinaire et thérapeutique de l'hyper et de l'hypo-acidité; par M. H. Joulie, III, p. 161.

Acier. — Procédé de fabrication de blindages et autres cuirassements en acier; par la Société anonyme des hauts-fourneaux, forges et aciéries de Denain et Anzin, II, p. 126. — Sur le rôle du phosphore dans les aciers; par le baron Hans Jüptner, II, p. 137. — Dosage rapide du phosphore dans l'acier; par M. Mahon, II, p. 138. — Propriétés magnétiques des aciers trempés; par Mme Sklodowska Curie, II, p. 156.

Acier-nickel. — Recherches sur les aciers au nickel. — Variations de volume des alliages irréversibles; par M. Guillaume, IV, p. 310.— Procédé de travail de pièces diverses fabriquées en acier au nickel, au cobalt et au manganèse; par la Société anonyme des Hauts-Fourneaux, forges et Aciéries de Denain et Anzin, VI, p. 415.

Air atmosphérique. — Dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air; par M. A. Gautier, V, p. 366.— Action de quelques réactifs sur l'oxyde de carbone, en vue de son dosage dans l'air des villes; par M. A. Gautier, V, p. 368.— Méthode pour reconnaître et doser l'oxyde de carbone en présence des autres gaz carburés de l'air; par M. Arm. Gautier, VI, p. 452. — Sur quelques causes d'incertitude dans le dosage précis de l'acide carbonique et de l'eau dilués dans de grands volumes d'air; par M. Armand Gautier, VII, p. 523. — Acide carbonique de l'atmosphère; par MM. Lévy et Henriet, VII, p. 527. — L'air liquide; par M. d'Arsonval, VIII, p. 601. — Sur la compressibilité de l'air considéré comme un mélange gazeux; par M. Amagat, IX, p. 665. — L'acide carbonique atmosphérique; par MM. A. Lévy et Henriet, X, p. 756.

Albumine. — Sur un produit de dédoublement de l'albumine; par M. Albahary, IX, p. 666.

Alcool. — Fermentation, VII, p. 505, X, p. 736; XII, p. 877.

Alcool. — Extraction de l'alcool de la cellulose et du bois, par M. Simonensen, VII, p. 508. — Détermination de petites quantités d'alcool; par MM. Benedict et Norris, VII, p. 514. — Mode d'action du charbon, dans l'épuration des alcools; par M. Gladenapp, XII, p. 880. — Recherches de l'alcool dénaturé repurifié dans les liquides alcooliques; par M. Loock, XII, p. 888.

Alcools (réactions). — Nouvelle réaction des alcools tertiaires et de leurs éthers; par M. Denigès, VI, p. 451.

Acool artificiel. — L'alcool artificiel, par M. P. Fritzche, X, p. 736. — Les gaz des fours à coke source d'acide sulfo-éthylique; par M. P. Fritzche, X, p. 738.

Alcool méthylique. — Recherche et dosage de l'alcool méthylique; par M. Trillat, IX, p. 669. — Dosage de l'alcool méthylique mélangé à l'alcool éthylique; par M. Lam, XII. p. 874.

Aldéhyde ordinaire. — Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire; par M. L. Simon, II, p. 154. — Dosage volumétrique de l'aldéhyde éthylique; par M. Rocquet, XII. p. 904.

Aldéhydes. — Réactions colorées des aldéhydes et des cétones; par M. Bela von Bitto, IV, p. 289.

Aldéhyde formique. — Sur la teneur en CH^2O des solutions d'aldéhyde formique du commerce; par M. William A. Davis, III, p. 210. — Analyse de l'aldéhyde formique; par M. Carl E. Smith, VIII, p. 580.

Aldéhydrate d'ammoniaque; par M. Delépine, II, p. 151. — Sur le même sujet; par M. de Forcrand, III, p. 226.

Alizarine. — Sur quelques réactions des dérivés nitrés de l'alizarine et leur application à l'impression; par M. J. Brandt, III, p. 233.

Alliages. — Sur la constitution des alliages ternaires de plomb, étain, bismuth; par M. G. Charpy, VII, p. 527. — Sur un alliage antique; par M. Berthelot, X'I, p. 905.

Alliages de fer et nickel. — Sur la microstructure des alliages de fer et de nickel; par M. Osmond, VI, p. 454.

Aloïnes. — Sur les aloïnes; par M. Léger, IX, p. 669.

Amalgames. — Sur l'amalgame de calcium; par M. Ferré, XII, p. 907.

Amidon. — Sur la saccharification de l'amidon par l'amylase du malt; par M. Pottevin, VI, p. 450. — Etude comparée des différentes méthodes pour le dosage de l'amidon; par MM. H. W. Wiley et W. H. Krug, XI, p. 823.

Ammoniaque. — Sur quelques méthodes volumétriques pour le titrage de l'ammoniaque du commerce; par M. K. Urban, I, p. 68. — Essai de l'ammoniaque liquéfiée du commerce; par MM. Bunte et Eitner, VIII, p. 593. — Récupération de l'ammoniaque dans la fabrication du coke, IX, p. 653.

Aniline. — Oxydation de l'aniline; par MM. Bamberger et Tchirner, XI, p. 829.

Anthraquinone. — Sur la préparation et les propriétés des dialcoylamido-anthraquinones-3; par MM. Haller et Guyot, VII, p. 525.

Antimoine. — Dosage volumétrique de l'antimoine par M. Causse, II, p. 154.

Antipyrine. — De la nature des combinaisons de l'antipyrine et des aldéhydes; par M. Patein, II, p. 151.

Argent. — Séparation électrolytique de l'argent et du cuivre; par M. N. Revay, VIII, p. 590.

Arsenic. — Sur la détermination de l'arsenic dans l'antimoine et dans les métaux; par M. Ducru, IX, p. 668.

Avoine. — Sur les avoines chocolatées; par M. Balland, VI, p. 451.

Azoïques. — Note sur quelques corps pouvant remplacer le β-naphtol dans la production des couleurs azoïques; par M. J. Brandt, V, p. 378.

Azote. — Sur le poids atomique de l'azote; par M. Vèze, p. 601. — Un mot au sujet du dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl-Gunning; par M. Wedemeyer, IX, p. 664.

Azotites doubles. — Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine; composés du rhodium; par MM. Joly et Leydié, IX, p. 665.

B

Bacille de Kock. — De l'obtention des cultures du bacille de Koch les plus propices à l'étude du phénomène de l'agglutination par le sérum sanguin des tuberculeux; par MM. Arloing et Courmont, X, p. 755.

Bases pyridiques; par M. Delépine, VIII, p. 603.

Bauxites. — Constitution et formation des bauxites; par M. G. L. Bourgerel, I, p. 21. — Sur l'analyse commerciale des bauxites au point de vue de leur utilisation à la fabrication de l'alun; par MM. Philips et Hancock, XII, p. 860.

Benzophénone. — Sur quelques dérivés de la tétraméthyldiamidobenzophénone; par M. Grimaux, VI, p. 447.

Bessemer (Sir Henry). — Notice sur Sir Henry Bessemer; par M. Marc Merle, V, p. 382.

Beta-naphtol. — Sur quelques éthers-oxydes du β-naphtol; par M. Bodroux, p. 368.

Bibliographie. — Leçons de chimie générale de P. Schützenberger; par M. C. Raveau, IX, p. 630.

Bicarbonates. — Détermination de l'acide carbonique dans les bicarbonates; par M. G. Lunge, I, p. 57.

Blanchiment. — Origines du blanchiment au sel

de soude; par M. Albert Scheurer, V, p. 374. — Blanchiment des tissus de coton en 4 heures à la température de 140° sans circulation; par MM. A. Scheurer et A. Brylinski, V, p. 376.

Bleu de tungstène. — Sur la production d'un bleu de tungstène provenant de la réduction des tungstates au feu de cuisson de la porcelaine; par M. Granger, IX, p. 665.

Brioschi. — Notice sur Brioschi; par M. Hermite, II, p. 156.

Bromanile. — Action de la cyannamide sur le bromanile en présence de la potasse; par M. Imbert, IV, p. 306.

Bronzes. — Analyse des alliages pour coussinets et nouvelle méthode de titrage volumétrique du cuivre; par M. Garrigues, IV, p. 275.

Bronze phosphoreux. — Fabrication des bronzes phosphoreux; par M. Max H. Wickhorst, VI, p. 420.

C

Calcium — Préparation du calcium cristallisé; par M. Moissan, VIII, p. 602.

Camphre. — Sur la solubilité du camphre; par MM. Istrati et Zoharia, XII, p. 905.

Canne à sucre. — Les amides de la canne à sucre; par M. E. Shorey, VIII, p. 595. — Les lécithines de la canne à sucre; par M. E. Shorey, VIII, p. 596. — Sur certains principes de la canne à sucre; par M. Raciborsky, XII, p. 885.

Carbone. — Dosage du carbone par combustion dans les produits sidérurgiques; par M. Rozycki, IX, p. 636.

Carbures. — Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes; par M. Moissan, I, p. 76. — Sur les conditions de formation des carbures alcalins et alcalinoterreux et du carbure de magnésium; par M. Moissan, III, p. 228.

Carbure de calcium. — L'analyse du carbure de calcium industriel et de l'acétylène, et la purification de ce dernier; par MM. G. Lunge et E. Cedercreutz, I, p. 60. — La découverte du carbure de calcium devant les tribunaux, VIII, p. 522. — Analyses de quelques échantillons industriels de carbure de calcium; par M. Moissan, XII, p. 901

Carbure de sodium. — Propriétés du carbure de sodium; par M. Matignon, II, p. 152.

Carbure de tungstène. — Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène; par M. Williams, VIII, p. 601.

Carbures éthéniques. — Réaction générale des carbures éhéniques; par M. Denigès, VI, p. 448.

Cellulose. — Sur un ferment de la cellulose; par M. Oméliaoski, II, p. 152. — Sur la fermentation cellulosique; par M. Oméliaoski, II, p. 155. — Nitration de la cellulose et de ses dérivés oxy et hydro; par M. Léo Vignon, VIII, p. 527.

Céramique. — Sur l'accord des pâtes et des couvertes en céramique; par M. A. Granger, VI, p. 385. — Céramique et verrerie; par M. A. Granger, X, p. 681.

Céréales. — Substances diastasiques dans les céréales et leur utilisation; par M. Takamine, X, p. 745.

Cérium. — Sur le cérium; par M. Boudouard, I, p. 73. — Dosage du cérium en présence des terres rares; par M. von Knorre, VIII, p. 592.

Cétones. — Sur une série de nouvelles cétones cycliques; par M. Béhal, II, p. 153.

Chaux, Ciments. — VI, p. 423.

Chimie agricole. — IX, p. 660; XI, p. 811.

Chimie analytique appliquée. — I, p. 57; IV, p. 272; VIII, p. 577; XII, p. 860.

Chloranile. — Action du cyanamide sur le chloranile en présence de la potasse; par M. Imbert, VIII, p. 606.

Chloroforme. — Sur la décomposition du chloroforme dans l'organisme; par MM. Desgrez et Nicloux, II, p. 152.

Chlorophylle. — Influence de diverses substances et influence de l'oxygène sur la formation de la chlorophylle; par M. Palladine, I, p. 75.

Chlorure de chaux. — Etude sur la formation et la composition du chlorure de chaux; par M. H. Dietz, III, p. 197.

Chlorure d'éthylène. — Action du chlore sur le chlorure d'éthylène en présence de chlorure d'aluminium; par M. Mouneyrat, VIII, p. 604.

Chlorure palladeux. — Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux; par M. Fink, IV, p. 309.

Cidre. — Influence du sous-nitrate de bismuth sur le durcissement du cidre; par MM. Dufour et Daniel, II, p. 155.

Ciments (composition). — Sur la constitution des ciments hydrauliques; par MM. Spencer et Newberry, VI, p. 423. — Recherches sur les relations qui existent entre la composition chimique, la durée de la prise et la résistance des ciments; par M. E. Ackermann, VI, p. 432.

Ciments hydrauliques. — Sur la prise des ciments hydrauliques calcaires; par M. W. Michaelis, VI, p. 439. — Sur les additions de scorie de haut-fourneau aux ciments hydrauliques; par M. A. D. Ebbers, VI, p. 442.

Ciments Portland. — Note sur les bétons de ciment Portland; par M. Andreas Lundsteigen, VI, p. 436. — La falsification du ciment Portland; par MM. H. Stanger et Bertram Blount, VI, p. 445.

Cinchonine. — Sur les dérivés de la cinchonine; par M. Grimaux, IV, p. 307.

Cires d'abeilles. — Sur les cires d'abeilles de Tunisie; par MM. Bertainchand et Marcille, VIII, p. 533.

Clichés photographiques. — Sur un procédé de simple transformation en clichés photographiques des clichés topographiques et autres objets de faible relief plan; par M. Guebhard, II, p. 159.

Cokes. — Sur les cokes métallurgiques sulfureux; par M. Oscar Simmersbach, VI, p. 419.

Colloïdes. — Sur de nouvelles substances colloïdales analogues aux albuminoïdes, dérivées d'une nucléoalbumine; par M. Pickering, II, p. 151.

Conductibilité électrique. — Sur la conductibilité électrique des substances conductrices discontinues; par M. Branly, II, p. 150.

Conicine. — Sur les uréthanes aromatiques de la conicine; par MM. Cazeneuve et Moreau, III, p. 231.

Copal. — Sur quelques propriétés du copal d'Afrique; par M. Max Bottler, III, p. 204.

Cordite. — La fabrication de la cordite à la poudrière de Waltham Abbey, p. 502.

Corps azotés. — Action des oxydants sur quelques corps azotés; par M. Œehsner de Coninck, V, p. 372.

Corps gras. — IV, p. 207, X, p. 717.

Corps gras (analyse des). — Méthodes uniformes d'analyse des corps gras; par M. F. Ulzer; X, p. 735.

Couleurs. — Action de la lumière sur les couleurs; par M. Albert Scheurer, IX, p. 672.

Cryoscopie. — Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de potassium et de sucre de canne; par M. Raoult, I, p. 72.

Cuivre. — Electrolyse des cuivres argentifères; par par M. Terrill, XI, p. 808.

Curcumine. — Sur la composition de la curcumine ; par MM. Ciamician et Silber, III, p. 219.

Cyanogène. — Titrage du cyanogène dans les solutions cyanurées employées au lessivage des minerais aurifères ; par M. W. J. Sharwood, VIII, p. 590.

Cyanures. — Quelques nouvelles expériences relatives à la fabrication des cyanures ; par M. J. T. Conroy, IX, p. 637. — L'extraction des cyanures dans la fabrication du gaz d'éclairage ; par M. Poole, IX, p. 656.

D

Décharges électriques. — Quelques propriétés des décharges électriques produites dans un champ magnétique ; par M. Broca, V, p. 367.

Dépilage. — Les essais de V. Schrœder sur le dépilage par l'échauffe et par le pelanage ; par M. H. Hœulein, VII, p. 494.

Dérivés mercuriques. — Sur les dérivés mercuriques des bases organiques ; par M. L. Pesci, VII, p. 515.

Diastase. — Préparation, nature, dosage ; par MM. Sykes et Hussey, XII, p. 884.

Diazoïques. — Sur la question des diazoïques ; par M. Blomstrand, I, p. 23.

Dicamphène. — Sur un hydrure de dicamphène cristallisé ; par MM. Etard et Méker, IV, p. 306.

Dicétones. — Dicétones du tétrahydro-β-oxazol dérivées des phényl-uréthanes de quelques oxyacides ; par M. Lambling, IX, p. 668.

Diméthylaniline. — Dérivés obtenus par l'action du sulfure de carbone sur la diméthylaniline ; par M. Weinmann, V, p. 377.

Diméthylhepténol. — Sur un nouvel alcool tertiaire incomplet : le diméthylhepténol ; par M. Barbier, VII, p. 523.

Diméthylpipépazine. — Sur la diméthylpipérazine et quelques combinaisons phénoliques de cette base ; par MM. Cazeneuve et Moreau, VII, p. 526.

Distillerie. — Quelques procédés nouveaux en distillerie ; par M. P. Petit, IV, p. 244. — Les antiseptiques en distillerie ; par M. Cluss et Felber, X, p. 741.

Dosage électrolytique. — Etude sur le dosage électrolytique ; par M. L. Wolman, IV, p. 272.

E

Eau (stérilisation de l'). — Stérilisation de l'eau impure par l'ozone ; par M. Andreoli, III, p. 215.

Eau potable. — Dosage colorimétrique de l'ammoniaque, de l'acide azoteux et du fer dans l'eau potable ; par M. J. König, I, p. 65. — Sur la contamination des puits ; par M. Duclaux, II, p. 150.

Ebullioscopie. — Ebullioscopie de quelques sels en solution éthérée ; par M. Lespieau, II, p. 154.

Eclairage ; combustibles ; pétroles. — II, p. 139.

Ecole de chimie. — Inauguration des cours de l'Ecole de physique et de chimie industrielles. Discours de M. Ch. Lauth, XI, p. 823.

Effluve électrique. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Méthodes ; par M. Berthelot, IV, p. 307. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés organiques. Systèmes gazeux. Carbures d'hydrogène et azote ; par M. Berthelot, IV, p. 307. — Actions chimiques de l'effluve électrique : oxydes de carbone et azote. Systèmes gazeux ; par M. Berthelot, IV, p. 308. — Actions chimiques de l'effluve électrique. Alcools et dérivés éthérés, en présence de l'azote ; par M. Berthelot, IV, p. 308. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Les aldéhydes et l'azote ; par M. Berthelot, IV, p. 309. — Observations relatives à l'action chimique de l'effluve sur les diélectriques liquides ; par M. Berthelot, IV, p. 310. — Actions chimiques de l'effluve électrique. Composés azotés en présence de l'azote libre ; par M. Berthelot, V, p. 366.

Electrolyse. — Les théories modernes de l'électrolyse ; par M. Marc Merle, I, p. 5. — Notions actuelles sur l'électrolyse et l'électrosynthèse des composés organiques ; par M. Walther Löb, V, p. 313.

Electrométallurgie. — Progrès de l'électrométallurgie en 1897 ; par M. Andreoli, XI, p. 801.

Eléments assimilables par les plantes. — Méthodes et réactifs propres à la détermination dans les sols de la quantité probable d'éléments nutritifs assimilables par les plantes ; par M. Walter Maxwell, IX, p. 663.

Emaux. — Sur les colorations des émaux de grand feu de porcelaine ; par MM. Le Chatelier et P. Chapuy, XI, p. 838.

Energie. — Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques ; par M. Berthelot, IX, p. 667.

Energie électrique. — Sur les essais de transformation de l'énergie chimique ou énergie électrique ; par le Prof. F. Fœrster, VII, p. 461. — Production directe de l'énergie électrique au moyen du charbon ; par M. Willard E. Case, IX, p. 658.

Engrais. — Méthodes pour l'analyse des engrais artificiels, combinées par la commission analytique de l'Association allemande des fabricants d'engrais ; par M. de Grueber, XI, p. 811.

Enzymes. — Les ferments non figurés ou enzymes utilisés en distillerie et en brasserie ; par M. James O'Sullivan, X, p. 742.

Espèces végétales (gradation des). — Du nombre et de la symétrie des faisceaux libéro-ligneux du pétiole dans la mesure de la gradation des espèces végétales ; par M. Ad. Chatin, X, p. 755.

Essences et parfums. — V, p. 339.

Essences de géranium. — Sur les acides des essences de géranium ; par MM. Flatau et Labbé, VIII, p. 606.

Essences de roses. — Recherches sur les constituants de l'essence de roses et des essences analogues ; par M. H. Erdmann, V, p. 339. — Sur la constitution de l'essence de roses et des essences analogues ; par MM. Bertram et Gildemeister, V, p. 346. — Sur l'essai de l'essence de roses ; par M. Dietze, V, p. 348. — Sur l'essai des essences de roses ; par M. P. N. Raikow, V, p. 349.

Etain. — Action de l'acide azotique sur l'étain ; par M. Engel, I, p. 70. — Séparation de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine ; par M. W. Dancer, IV, p. 287. — Action de l'acide azotique sur l'étain en présence de métaux du groupe du fer ; par M. Van Leent, XII, p. 866. — Dosage de l'étain dans les fers étamés ; par M. Job, XII. p. 872.

Ethane-dipyrocatéchine. — Sur l'hydrolyse de l'éthane-dipyrocatéchine ; par M. Moureu, IX, p. 670.

Ethers. — Sur quelques éthers carboniques mixtes phényliques alcooliques ; par MM. Cazeneuve et Morel, IX, p. 666.

Ethers siliciques. — Sur un éther silicique naturel ; par M. Drechsel, III, p. 212.

Ethers sulfocyaniques. — Les deux modes de décomposition de quelques éthers sulfocyaniques ; par M. Œchsner de Coninck, V, p. 367.

Ethylphénylcétone. — Sur quelques dérivés halogénés de l'éthylphénylcétone ; par M. Collet, VII, p. 526.

Evaporation. — Etude sur les différents systèmes d'évaporation des lessives ; par M. P. Kienlen, II, p. 91.

Explosifs. — I, p. 37 ; VII, p. 495.

Explosifs. — Perfectionnements apportés aux explosifs ; par M. Street, VII, p. 495.

Explosifs nitrés. — Sur la stabilité chimique des explosifs nitrés ; par M. O. Guttmann, I, p. 37.

Exposition de Genève. — Les industries chimiques à l'Exposition nationale suisse de Genève ; par M. Frédéric Reverdin, XI, p. 761 ; XII, p. 841.

F

Farine. — Recherche de la sciure de bois dans les farines; par M. Le Roy, V, p. 372.

Fer. — Détermination du degré de réductibilité des minerais de fer: par M. J. Wiborgh, VI, p. 410. — Sur le dosage rapide des principaux éléments des produits sidérurgiques; par M. L. Campredon, XI, p. 778. — Méthodes actuelles d'essai du fer et de l'acier; par M. Kreutzpointner, XI, p. 790.

Fermentation. — Sur la fermentation dite élective du sucre inverti, par M. Borntræger, IV, p. 290. — Recherches sur la fermentation alcoolique; par M. Monier, VII, p. 506. — Influence de la pression sur la fermentation; par M. Ewans, X, p. 747.

Ferrocyanure de sodium. — Composition et solubilité du ferrocyanure de sodium; par M. James T. Conroy, IX, p. 642.

Filtration. — Perfectionnement dans les filtrations par le vide; par M. A. Wahl, III, p. 222.

Fluorure de glucinium. — Sur la préparation et les propriétés du fluorure de glucinium anhydre et de l'oxyfluorure de glucinium; par M. Lebeau, VII, p. 523.

Foie. — Fonction martiale du foie chez les vertébrés et les invertébrés; par M. Dastre, III, p. 229.

Fonte. — Dosage rapide du phosphore dans les fontes; par M. Wdowiscewsky, IV, p. 288. — Influence du phosphore sur la résistance et la fusibilité de la fonte; par M. Thomas D. West, VI, p. 412.

Fours électriques. — Contribution à l'étude des fours électriques; par MM. Gin et Leleux, III, p. 226.

Fumier. — Sur les pertes d'ammoniaque qui accompagnent la fabrication du fumier de ferme; par M. Dehérain, VI, p. 452.

Furfurol. — Formation du furfurol par la cellulose et ses dérivés oxy et hydro; par M. Léo Vignon, VI, p. 454.

G

Galènes (traitement des). — Sur les divers procédés applicables au traitement des galènes argentifères contenant du zinc; par M. J. O. Steinhart, XI, p. 794.

Gaz. — Sur la détermination des poids moléculaires des gaz; par M. Margfoy, VII, p. 524. — Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes, par M. Schlœsing, III, p. 225 — Sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz en partant de leurs densités et de l'écart que celles-ci présentent par rapport à la loi de Mariotte; par M. D. Berthelot, V, p. 370.

Gentianose. — Sur la préparation du gentianose; par MM. Bouchardat et Nardin, III, p. 227. — Sur la physiologie du gentianose; par M. Bourquelot, V, p. 372.

Géraniol. — Nouvelle méthode de séparation du géraniol et du citronnellol; par MM. Flatau et Labbé, VIII, p. 601.

Germination. — Variations des matières grasses pendant la germination; par M. Wallerstein, VII, p. 506.

Girard (Aimé). — Notice sur Aimé Girard, V, p. 384.

Glacis. — Sur les glacis à base d'argent; par M. R. Szigmondy, V, p. 358.

Glucase. — Existence et diffusion de la glucase; par M. Beijerinck, VIII, p. 597.

Glucinium. — Sur la préparation des alliages de glucinium; par M. Lebeau, II, p. 156. — Préparation du glucinium par électrolyse; par M. Lebeau, IV, p. 310.

Glucose. — Nouvelle méthode de dosage du glucose dans les moûts et les vins; par M. Carpené, IV, p. 291.

Glycérine. — Dosage de la glycérine; par MM. Richardson et Jaffé, VIII, p. 577.

Glycogène. — Augmentation du poids du corps et transformation de la graisse en glycogène; par M. Bouchard, XII, p. 901. — Observations sur la transformation supposée de la graisse en glycogène; par M. Berthelot, XII, p. 903, — Sur la transformation de la graisse par oxydation directe; par M. Hanriot, XII, p. 905.

Graines. — Recherches sur les réserves oléagineuses des graines et des fruits; par M. C. Gerber, I, p. 72.— Sur la réduction des corps gras nitrés; par M. Lidoff, IV, p. 300. — Contribution à l'analyse des corps gras; par M. Lewkowitch, IV, p. 302.

Graisses (coloration des). — Réaction très sensible destinée à reconnaître la présence d'une matière colorante azoïque jaune employée dans la coloration des graisses, beurres, etc.; par M. J. P. Geisler, X, p. 732.

Graisses (indice d'iode des). — Détermination de l'indice diode des corps gras; par M. O. Ashmann, X, p. 722.

Graisses (rancissement des). — Sur le rancissement des graisses: par M. J. A. Mjoen, X, p. 734.

Graisses (saponification des). — Saponification partielle des huiles et des graisses; par M. Rob. Henriques, X, p. 717.

Graisse de laine. — Production d'acides gras volatils au moyen des eaux de désuintage de laine; par M. Buisine, I, p. 73. — Sur la teneur en azote de la graisse de laine; par M. Lidoff, IV, p. 298.

Graisse d'os. — Analyse des graisses d'os; par MM. Shukoff et P. J. Schestakoff, X, p. 734.

Grande industrie chimique: *Electrochimie*. — III, p. 185; IX, p. 637.

Grisou. — Recherches sur l'explosion des mélanges grisouteux par les courants électriques; par MM. Couriot et Meunier, IV, p. 311. — Sur l'explosion des mélanges grisouteux, par l'étincelle électrique, par MM. Meunier et Couriot, V, p 369.

Groupes nitro. — Titrage des groupes nitro dans les composés organiques; par MM. Ioung et Swain, IV, p. 283.

Guayacol. — Une nouvelle synthèse du guayacol; par M. Watson Smith, X, p. 754.

H

Halogènes. — Echange des halogènes entre eux dans la série aromatique; par M. Thomas, IX, p. 667.

Haricots. — Sur la composition et la valeur alimentaire des haricots indigènes; par M. Balland, XII, p. 904.

Holliday (Thomas). — Notice sur Thomas Holliday; par M. Ch. Gassmann, VI, p. 455.

Houblon. — Influence du houblon sur les microbes; par M. Richardson, X, p. 745. — Huile essentielle du houblon; par M. Chapman, X, p. 746.

Houilles. — Analyse élémentaire des houilles; par MM. Haber et Grinberg, IV, p. 285.

Huile d'acétone. — Fabrication de l'huile d'acétone au moyen des eaux de désuintage des laines; par M. Buisine, III, p. 229.

Huile de coton. — Méthode apte à déceler l'huile de coton ajoutée même en très petites proportions aux huiles comestibles: par MM. Tortelli et Ruggeri, V, p. 335.

Huiles de graissage. — Contribution à l'étude des huiles pour graissage et plus spécialement des oléonaphtes; par M. A. Chenevier, XI, p. 785.

Huiles d'olives. — Sur les huiles d'olive de Douro (Portugal); par M. A. J. Ferreira da Silva, III, p. 184. — Méthode pour reconnaître la présence des huiles de coton, de sésame et d'arachide dans l'huile d'olive; par MM. Tortelli et R. Ruggeri, X, p. 725.

Huiles minérales. — Contribution à la connais-

sance de l'action des agents chimiques sur les huiles minérales : par M. Zaloziecki, II, p. 139. Raffinage des huiles minérales par le silicate de soude; par M. Michler, II, p. 148.

Hydrocarbures. — Sur la décomposition par le chlorure d'aluminium d'un carbure saturé linéaire ; par MM. Friedel et Georges, XII, p. 906.

Hydrocarbures nitrés. — Sur la nitration des hydrocarbures susceptibles d'être employés dans la fabrication des explosifs; par MM. Will et Lenze, VII, p. 503.

Hydrogène. — Sur l'hydrogène naissant; par M. D. Tommasi, III, p. 182. — Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium; par M. Dewar, VII. p. 523.

Hydrogène sulfuré. — Dosage de petites quantités d'hydrogène sulfuré dans l'air atmosphérique : par M. Lehmann, VIII, p. 593.

Hydrure de calcium. — Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium; par M. Moissan, VIII, p. 606.

I

Iode. — Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore, par M. Carnot, III, p. 221.

Iodoforme. — Préparation de l'iodoforme par voie électrolytique; par MM. Fœrster et Mewes, IX, p. 659. — Préparation électrolytique de l'iodoforme ; par MM. Elbs et Herz, IX, p. 659.

Isobornéol. — Sur les isobornéols de synthèse ; leur identité avec les alcools pénoïliques ; par MM. Bouchardat et Lafont, IV, p. 311.

J

Jaune d'alizarine. — Note sur le jaune d'alizarine F. S; par M. J. Brandt, IX, p. 671.

Joly (A.). — Notice sur A. Joly; par M. D. Gernez, II, p. 81.

K

Kétones de la violette. — Sur les Kétones de la violette et les combinaisons avoisinantes de la série du citral (géranial); par M. Ferd. Tiemann, IX, p. 609; X, p. 695.

Krypton. — Sur un nouvel élément constituant de l'air atmosphérique ; par MM. Ramsay et Travers.

L

Laine. — Sur la teinture de la laine et la constitution de cette fibre; par MM. Prud'homme, VII, p. 467.

Lait. — Recherches sur le lait. — Détermination de mouillage ; par MM. Villiers et Bertault, IV, p. 270. — Action des levures de bière sur le lait; par M. Boullanger, VII, p. 505.

Laiton. — Influence de l'antimoine sur la résistance des laitons au laminage ; par M. Erwin S. Sperry, p. 805.

Lard. — Recherche des graisses étrangères dans le lard et le beurre ; par M. Cochran, IV, p. 297.

Légumineuses. — Contribution à l'étude des matières albuminoïdes contenues dans les farines des légumineuses et des céréales ; par M. Fleurent, VI, p. 454.

Lévulose. — Préparation biologique du lévulose au moyen de la mannite ; par MM. Vincent et Delachanal, I, p. 71.

Levure. — Influence de la nutrition de la levure sur son énergie ; par M. Heinzelmann, X, p. 740. — Action de l'oxygène sur la levure de bière; par M. J. Effront, X, p. 755.

Lustres. — Sur les lustres à base d'argent; par M. R. Szigmondy, V, p. 355.

M

Maïs. — Sur les proportions et les propriétés des matières protéiques des graines de maïs ; par M. Thomas B. Osborne, IX, p. 660.

Manchons à incandescence. — Sur la radiation des manchons à incandescence, par MM. Le Chatelier et Boudouard, VIII, p. 605. — Analyse des manchons à incandescence ; par M. E. Hintz, XII, p. 869.

Manganèse. — Dosage du manganèse dans les fontes ; par M. F. Julian, VIII, p. 592.

Margarine. — L'huile de sésame et la margarine ; par M. Raumer, IV, p. 303. — Recherche de l'huile de sésame dans le beurre et la margarine en présence de matières colorantes artificielles ; par M. C. S. Neufeld, X, p. 732. — Recherche de l'huile de sésame dans la margarine et le beurre ; par M. P. Soltsien, X, p. 734.

Matières colorantes. — Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture ; par M. F. Reverdin, III, p. 117 ; VI, p. 393 ; X, p. 691. — Progrès réalisés dans l'industrie des matières colorantes en 1896 et 1897 ; par MM. E. Ehrmann et E. Suais, IV, p. 249, VII, p. 472. — Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture, par M. Reverdin, VI, p. 393. — Les nouveaux colorants phénoliques; par M. Rodolpe Bernard, XI, p. 782.

Matières tannantes. — Composition des cendres de quelques matières tannantes brutes; par MM. W. K. Alsop et J. H. Yocum, XI, p. 831.

Mélange des gaz. — Sur le mélange des gaz : par M. Van der Waals, VIII, p. 605. — Sur le mélange des gaz ; par M. D. Berthelot, VIII, p. 605. — Sur le mélange des gaz ; par M. Leduc, VIII p. 605.

Mélasses. — Sur la nature du sucre réducteur contenu dans les mélasses de cannes et le sucre de sorgho ; par M. Pellet, IV, p. 294.

Menthol. — Note sur la préparation du carbonate de menthol ; par M. Erdmann, V, p. 350.

Mercerisation. — Le mercerisage des fibres végétales ; par M. Ch. Gassmann, II. p. 111.

Mercure-aniline. — Sur la mercure aniline ; par M. Pesci, III, p. 216.

Metallurgie ; *Electrométallurgie*. — II, p. 117 ; VI, p. 410, XI, p. 790.

Méthode de Hübl. — Contribution à l'étude de la méthode de Hübl; par MM. J. J. A. Wyss, X, p. 724.

Méthylcyclohexénone. — Sur une nouvelle cétone cyclique : la méthylcyclohexénone : par M. Béhal, II, p. 159.

Méthylphénylacétone. — Sur quelques dérivés hydrogénés de la méthylphénylacétone ; par M. Collet, I, p. 71.

Millet. — Sur la composition et la valeur alimentaire du millet ; par M. Balland, IX, p. 669.

Minerais argentifères. — Procédé Ashcroft pour le traitement des minerais sulfurés argentifères ; par M. Richard Threlfall, VI, p. 421.

Miroirs anciens. — Nouvelles recherches sur les miroirs de verre doublé de métal dans l'antiquité ; par M. Berthelot, IX, p. 670.

Moisissures. — Substances diastatiques des moisissures; par M. Takamine, X, p. 744.

Morphine. — Sur les dérivés bromés de la morphine : par M. Causse, VIII, p. 604.

Moulages d'acier. — Quelques remarques sur la fabrication des moulages en acier ; par M. Sergius Kern, VI, p. 414.

Moûts. — Influence des méthodes de brassage sur la composition des moûts; par MM. Jalowetz et Hubert, XII, p. 886.

N

Néodyme. — Sur le néodyme; par M. O. Boudouard, V, p. 368. — Sur le spectre et la nature du néodyme ; par M. Demarçay, V, p. 371.

Néon ; métargon. — Nouveaux gaz de l'atmosphère ; par MM. Ramsay et Travers, VIII, p. 603.

Nickel. — La métallurgie du nickel aux Etats-Unis ; par M. Titus Ulke, II, p. 123.

Nitrification. — Contribution à l'étude de la nitrification dans les sols ; par M. Schlœsing fils, I, p. 75.

Nitrocellulose. — Un nouvel explosif : la tétranitrocellulose ; par M. N. Warren, I, p. 52. — Sur les celluloses nitrées supérieures ; par M. C. Hoitsema, VII, p. 500.

Nitroglycérine. — Sur la nitration de la glycérine avec des acides nitreux : par M. R. Auzenat, IX, p. 635.

Nitronaphtalines. — Sur la fabrication industrielle des nitronaphtalines ; par MM. H. Krug et J. E. Bloman, I, p. 53.

Notices diverses. — III, p. 210 ; V, p. 363 ; VII, p. 515, X, p. 749 ; XI, p. 829.

O

Or (traitement des minerais d'). — La cyanuration des minerais aurifères. — Essai des solutions résiduelles ; par M. C. Ellis, II, p. 117. — Cyanuration des minerais d'or.— Pouvoir dissolvant des solutions résiduelles contenant du zinc ; par M. Sharwood, II, p. 137. — Sur les pertes observées dans le grillage des minerais de métaux précieux ; par M. G. Kroupa, VI, p. 422. — Précipitation électrolytique de l'or dans les solutions cyanurées ; par M. Andreoli, VI, p. 422. — Procédé Sulman Teed pour l'extraction de l'or ; par MM. Sulman et Teed, VI, p. 422. — La cyanuration des minerais d'or ; par M. S. B. Christy, XI, p. 802. — Traitement économique des slimes aurifères ; par M. Butters, XI, p. 808. — La cyanuration des minerais d'or sulfureux ; par M. Recknagel, XI, p. 809.

Or mussif. — Sur la préparation de l'or mussif ; par M. Lagutt, IX, p. 657.

Orthophénols. — Sur une réaction particulière aux orthophénols et sur les dérivés de l'antimonyle-pyrocatéchine ; par M. Causse, p. 151.

Onabaïne. — Recherches sur l'onabaïne ; par M. Arnaud, III, p. 229. — Sur les produits de dédoublement de l'ouabaïne par hydrolyse ; par M. Arnaud, VI, p. 449. — Action des alcalis sur l'ouabaïne ; par M. Arnaud, VI, p. 451. — Sur une heptacétine cristallisée dérivée de l'ouabaïne ; par M. Arnaud, VII, p. 527. — Sur les dérivés nitrés résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'ouabaïne ; par M. Friedel, VIII, p. 605.

Oxalate de soude. — Emploi de l'oxalate de soude dans les titrages volumétriques ; par M. Sorensen, XII, p. 872.

Oxychlorure phosphoreux. — Action de l'eau sur le trichlorure de phosphore ; oxychlorure phosphoreux ; par M. Besson, I, p. 73.

Oxydation des sels de cobalt. — Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline ; par M. Job, IX, p. 665.

Oxyde phosphoreux. — Sur l'oxyde phosphoreux ; par M. Besson, II, p. 152.

P

Paille. — Composition des pailles de blé, d'avoine et de seigle ; par M. Balland, II, p. 155.

Papiers d'étain. — Dosage du plomb et de l'antimoine dans les papiers d'étain ; par M. A. Seyda, VIII, p. 591.

Parfums. — Du rôle de l'ozone dans la production des parfums artificiels ; par M. Trillat, V, 351.

Pentosanes. — Sur la détermination des pentosanes et le rôle de ces substances dans la fabrication du sucre ; par MM. Komers et Stift, IV, p. 291.

Phène. — Sur le phène tribromé 1.3.5 triiodé 2.4.6 ; par M. Istrati, XII, p. 904.

Phénols (dérivés des). — Action du brome sur quelques phénols ; par M. Bodroux, VI, p. 451.

Phénylhydrazine. — Dosage de la phénylhydrazine ; par M. Causse, I, p. 71. — Nouvelles combinaisons de la phénylhydrazine avec les sels minéraux ; par M. Mottesier, I, p. 71. — Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine ; par M. L. Simon, III, p. 231.

Phosphore. — Action du sodammonium en excès sur le phosphore rouge ; par M. Hugot, p. 601.

Phosphoglycérates. — Sur les phosphoglycérates alcalins ; par MM. Adrian et Trillat, VI, p. 449.

Phosphures. — Sur les phosphures métalliques ; par M. A. Granger, V, p. 363. — Action du phosphure d'hydrogène sur le sulfate de cuivre ; par M. Rubenowitch, IX, p. 670.

Photographie. — Revue de photographie ; par M. A. Ganger, II, p. 86 ; VIII, p. 529.

Pipérazine. — Sur les diuréthanes aromatiques de pipérazine ; par MM. Cazeneuve et Moreau, II, p. 157.

Pipéridine. — Sur quelques bases dérivées de la pipéridine ; par M. André, VIII, p. 604.

Plantes (croissance des). — Expériences sur la production des caractères alpins des plantes par l'alternance des températures extrêmes ; par M. G. Bonnier, X, p. 755.

Platine. — Nouveau procédé d'attaque du platine ; par M. Méker, II, p. 152.

Plomb. — Essai rapide des minerais de plomb ; par M. Cannon, II, p. 138. — Dosage du plomb dans ses minerais ; par M. R. K. Meade, IV, p. 280. — Dosage du plomb dans les céruses, litharges, etc., par M. J. K. Wainwright, IV, p. 281.

Poids atomiques. — Récapitulation des poids atomiques calculés par la méthode des densités limites ; par M. D. Berthelot, VII, p. 524.

Poudres de guerre. — Sur quelques caractéristiques des poudres de guerre actuellement en service ; par M. P. Gerald Sanford, I, p. 52.

Poudres sans fumée. — Sur quelques perfectionnements apportés à la fabrication des poudres sans fumée ; par M. Hudson Maxim, I, p. 49.

Pouvoir rotatoire. — Influence de la température sur le pouvoir rotatoire des liquides ; par M. Guye et Mlle Aston, I, p. 75. — Sur le pouvoir rotatoire des corps polymérisés comparés avec leurs monomères ; par M. Berthelot, I, p. 75.

Pouzzolane. — La pouzzolane et son emploi pratique ; par M. Josef Zervas, VI, p. 444.

Puce azoïque. — Sur un puce azoïque pour fonds enluminés par enlevage ; par M. Dosne, III, p, 234.

Pyrocatéchine. — Sur quelques acétals de la pyrocatéchine ; par M. Moureu, VII, p. 527. — Sur l'aldéhyde glyoxal monopyrocatéchine ; par M. Ch. Moureu, X, p. 755.

Pyrogallol. — Sur l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse ; par M. Berthelot, VI, p. 445. — Nouvelles recherches sur les réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en présence des alcalis ; par M. Berthelot, VII, p. 524.

Q

Quinones. — Quinones et hydroquinones ; par M. Valeur, I, p. 77. — Chaleurs de formation de quelques quinones à poids moléculaire élevé ; par M. Valeur, VI, p. 448.

R

Raisin. — Contribution à l'étude de l'oxydase des raisins; par MM. Bouffard et Semichon, III, p. 235. — Sur la présence naturelle de grandes quantités de chlorure de potassium et de chlorure de sodium dans les jus des raisins et dans les vins des régions salées de l'Oranie; par M. Bonjean, VI, p. 451. — Recherches sur le développement progressif de la grappe de raisin; par MM. Aimé Girard et Lindet, VI, p. 452.

Rayons uraniques. — Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium; par Mme Curie. VI, p. 446.

Rayons X. — Sur la transformation des rayons X par les métaux; par M. Sagnac, II, p. 150. — Caractères de la transformation des rayons X par la matière; par M. Sagnac, V, p. 368.

Réactions chimiques. — De l'influence des composés avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène; par M. Berthelot, I, p. 70. — Réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique, par M. Berthelot, I, p. 72. — Influence de l'hydrogène sur la décomposition des hydracides par les métaux, et en particulier par le mercure; par M. Berthelot, I, p. 72. — Réaction directe de l'acide sulfurique sur le mercure à la température ordinaire, par M. Berthelot, I. p. 72. — Sur les causes accidentelles d'irréversibilité dans les réactions chimiques; par M. Colson, II, p. 150. — Sur les causes du déplacement réciproque de deux acides; par M. A. Colson, V, p. 367. — Influence de la température sur les réactions chimiques; par M. A. Colson, VI, p. 447.

Réfraction. — De la double réfraction elliptique et de la tétraréfringence du quartz dans le voisinage de l'axe; par le Dr G. Quesneville, XII, p. 889.

Rhodinol. — Sur les propriétés du rhodinol d'Eckart et sa préparation au moyen des essences de géranium, par M. R. Pfister, V, p. 345. — Sur la question du rhodinol; par M. Th. Poleck, V, p. 346.

Rouge paranitraniline et blanc, enlevé par vaporisage sur bleu cuvé; par MM. Bloch et Zeidler, V, p. 380. — Rouge para enlevé par vaporisage sur bleu cuvé; par M. Brandenberger, V, p. 381.

S

Safranines. — Historique du groupe des dérivés azoïques des safranines; par M. Ch. Gasmann, VI, p. 397. — Synthèse de la safranine; par M. Jaubert, VII, p. 525.

Salpêtre. — Dosage du perchlorate dans les salpêtres employés à la fabrication des explosifs; par M. Selckmann, VIII, p. 501. — Dosage du perchlorate dans le salpêtre du Chili; par M. O. Fœrster, XI, p. 828.

Sang. — Sur l'oxyde de carbone contenu normalement dans le sang; par M. Nicloux, VII, p. 525.

Sarrazin. — Composition du sarrazin; par M. Balland, I, p. 74.

Séléniate de cuivre. — Sur le séléniate de cuivre et son emploi à la préparation de l'acide sélénique; par M. Metzner, VIII, p. 607.

Sels de chrome. — Sur la décomposition de l'eau par les sels de chrome et sur l'emploi de ces sels pour l'absorption de l'oxygène; par M. Berthelot, VIII, p. 606.

Sels de plomb. — Sur quelques sels halogénés du plomb; par M. Thomas, VI, p. 453.

Sels haloïdes alcalins. — Action du sulfate de chaux sur quelques sels haloïdes alcalins; par M. Ditte, IV, p. 310.

Sels stanneux. — Titrage des sels stanneux au moyen de l'iode; par M. Young, IV, p. 282.

Semoule. — Semoule et pâtes alimentaires; par M. Balland, IV, p. 308.

Serret (Paul). — Note sur les travaux de Paul Serret; par M. Darboux, VIII, p. 606.

Sexes. — Sexe et dissymétrie moléculaire; par M. Le Dantec, III, p. 227.

Silicates. — Sur l'analyse des silicates; par M. Leclère, I, p. 77.

Silice. — Méthode colorimétrique pour doser la silice dans l'eau; par MM. Jolles et Neurath, XII, p. 871.

Silicium. — Résistance électrique du silicium cristallisé; par M. Le Roy, III, p. 226. — Recherches sur l'état où se trouvent le silicium et le chrome dans les produits sidérurgiques; par MM. Carnot et Goutal, VI, p. 450.

Siliciures. — Sur un nouveau siliciure de chrome; par M. Zettel, V, p. 367. — Sur un siliciure du tungstène; par M. Vigouroux, XI, p. 836.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès-verbaux des séances du comité de chimie.

Séance du	13 octobre	1897,	I	page	78
»	10 novembre	»	I	»	80
»	17 »	»	I	»	80
»	8 décembre	»	II	»	160
»	12 janvier	1898,	III	»	232
»	9 février	»	IV	»	312
»	9 mars	»	V	»	372
»	13 avril	»	VI	»	454
»	19 avril	»	VI	»	455
»	11 mai	»	VII	»	528
»	8 juin	»	VIII	»	608
»	13 juillet	»	X	»	757
»	11 septembre	»	XI	»	839
»	12 octobre	»	XII	»	903

Solutions sucrées. — Recherches osmosiques sur les solutions très étendues de sucre de canne; par M. Ponsot, I, p. 76.

Sorbose. — Sur la transformation de la sorbite en sorbose par le mycoderma vini; par M. Matrot, I, p. 77.

Soude à l'ammoniaque. — Sur le rôle des additions de sel marin dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque; par M. K. W. Jurisch, III, p. 185. — Résultats de fabrication de la soude à l'ammoniaque d'après le procédé Mallet-Boulouvard; par M. K. W. Jurisch, III, p. 196. — Sur l'analyse et la composition des eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque; par M. Konrad W. Jurisch, IX, p. 648. — Sur les eaux résiduelles des fabriques de soude à l'ammoniaque; par M. Konrad W. Jurisch, IX, p. 649. — Sur les eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque; par M. G. Lunge, IX, p. 652.— Distillation des eaux d'épuration du gaz pour la production de l'ammoniaque; par M. O. Pfeiffer, IX, p. 656.

Soude caustique. — Analyse de la soude caustique; par MM. Dobriner et Schranz, IV, p. 282. — Composition de la soude caustique commerciale; par M. Konrad W. Jurisch, IX, p. 646.

Soufre. — Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré; par M. J. R. Carulla, IX, p. 645.

Suc gastrique. — Sur le dosage du suc gastrique; par M. Cordier, III, p. 229.

Sucre. — IV, p. 290; VIII, p. 594.

Sucre. — Sur l'importance du sucre considéré comme aliment; par M. A. Chauveau, V, p. 366. — Le sucre et la graisse au point de vue de leur valeur nutritive chez l'individu constamment tenu au repos; par M. Chauveau, VI, p. 447.

Sucre (dosage). — Nouvelle modification de la méthode de Clerget applicable aux mélasses et aux derniers jets; par MM. Ling et Baker, VIII, p. 599. — Méthode volumétrique pour le dosage du sucre de raisin, du sucre de lait et autres corps capables de

réduire la liqueur de Fehling, par M. Riegler, XII, p. 875.

Sucre (inversion). — Inversion du saccharose par l'eau ; par MM. Rayman et Sule, VIII, p. 594. — Détermination de l'humidité dans le sucre inverti ; par MM. Thorpe et Jeffers, VIII, p. 600.

Sulfate cuivreux. — Sur l'existence d'un sulfate cuivreux ; par M. Joannis, II, p. 150.

Sulfoantimonites. — Sur les sulfoantimonites des métaux alcalino-terreux ; par M. Pouget, VIII, p. 603.

Sulfure d'argent. — Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent et réaction inverse ; par M. Pélabon, VIII, p. 605.

Sulfure de carbone. — Observations relatives à l'action de l'oxygène sur le sulfure de carbone et à l'influence chimique de la lumière. Travail préliminaire qui détermine la réaction ; par M. Berthelot, VI, p. 446.

Sulfure de sodium. — Analyse du sulfure de sodium et du sulhydrate de sodium ; par MM. P. Dobriner et W. Schranz, I, p. 63.

Sulfure de strontium. — Sur l'obtention du sulfure de strontium au moyen du gaz sulphydrique et de la strontiane ou du carbonate de strontium ; par M. Mourelo, I, p. 73. — Sur les mélanges phosphorescents formés par le sulfure de strontium ; par M. Mourelo, VII, p. 525. — Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents ; par M. Mourelo, X, p. 757.

Superphosphates. — Sur l'analyse des superphosphates d'os ; par M. F. Poquillon, VI, p. 408. — Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates ; par M. Léo Vignon, VII, p. 525.

T

Tabac. — Contribution à l'étude chimique du tabac ; par M. Richard Kissling, X, p. 749.

Tannerie. — VII, p. 483. — Revue des progrès de la tannerie et des industries connexes depuis 1894, par le Dr J. Pœssler, VII, p. 483.

Tannin. — Sur une cause d'erreur dans le dosage pondéral du tannin ; par M. L. Maschke, VII, p. 492. — Dosage du tannin ; par M. Léo Vignon, X, p. 756.

Tartres. — Sur l'analyse des matières tartreuses brutes ; par M. J. Shafer, VIII, p. 588.

Teinture. — Etude sur la teinture et l'impression des tissus ; par MM. O. Piequet et René Kæchlin, III, p. 236. — Progrès réalisés dans l'impression et la teinture ; par M. Ch. Gasmann, V, p. 327, VIII, p. 542. — Teinture des matières colorantes sur 19 mordants métalliques ; par MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski, IX, p. 673. — Teinture des colorants immédiats sur 29 mordants métalliques ; par MM. Albert Scheurer et Albert Brylinski, IX, p. 676.

Tellure. — Sur le poids atomique du tellure ; par M. Wylde, XII, p. 906.

Textiles. — Absorption des liquides par les textiles ; par M. Léo Vignon, VIII, p. 607.

Thorine. — Sur l'extraction industrielle de la thorine ; par MM. Wyrouboff et Verneuil, XI, p. 837. — Sur la séparation du thorium et des terres de la cérite ; par MM. Wyrouboff et Verneuil, III, p. 228.

Tours de Glover. — La construction des tours de Glover ; par M. Niedenführ, III, p. 193.

U

Uréthanes. — Action de la pipéridine sur les éthers carboniques des phénols ; formation d'uréthanes aromatiques ; par MM. Cazeneuve et Moreau, II, p. 154.

Urine. — Recherches sur le phosphore urinaire ; par M. Jolly, IX, p. 666.

Vernis. — III, p. 204.

Vernis. — Sur les vernis d'huile de lin non cuits ; par M. Amsel, III, p. 208. — Sur les vernis d'huile de lin non cuits ; par M. Lippert, III, p. 209.

Verrerie. — Céramique. — V, p. 355.

Verrerie. — Analyse de quelques matières premières employées dans l'industrie du verre ; par M. K. W. Jurisch, V, p. 359. — Sur la composition et la formation des produits qui se déposent dans les cheminées des verreries ; par M. Grosse, V, p. 360.

Vert phtalique. — Sur le vert phtalique ; par MM. Haller et Guyot, II, p. 156.

Viande. — La viande et l'amidon comparés au sucre au point de vue de la valeur nutritive, chez le sujet qui travaille ; par M. Chauveau, VI, p. 446.

Vin. — La décoloration des vins et des moûts ; par M. P. Petit, XII, p. 877.

Vinaigre. — Sur l'analyse du vinaigre et sur quelques caractéristiques du vinaigre pur de cidre ; par M. Albert W. Smith, VIII, p. 584.

Y

Yttrium. — Sur les terres yttriques provenant des sables monazités ; par M. Urbain, IX, p. 666.

Z

Zinc. — Procédé de fabrication du zinc au moyen des gaz zincifères et son application aux procédés connus ; par M. Biewend et la Société de l'Industrie du zinc à Neumühl-Hamborn, II, p. 131. — Titrage volumétrique du zinc ; par M. E. G. Ballard, IV, p. 287. — Etat actuel de l'industrie du zinc électrolytique, VI, p. 418.

Table des noms d'Auteurs par ordre Alphabétique

A

Ackermann (E.). — Recherches sur les relations qui existent entre la composition chimique, la durée de la prise et la résistance des ciments, VI, p. 432.

Adrian et **Trillat**. — Sur les phosphoglycérates acides, VI, p. 449.

Arnaud. — Action des alcalis sur l'ouabaïne, VI, p. 451.

Albahary. — Sur un produit de dédoublement de l'albumine, IX, p. 666.

Alsop (W. K.) et **Yocum** (J. H.). — Composition des cendres de quelques matières tannantes brutes, XI, p. 831.

Amagat. — Sur la compressibilité de l'air considéré comme mélange gazeux, IX, p. 665.

Amsel. — Sur les vernis d'huile de lin non cuits, III, p. 208 et 209.

Anderson (E. W.). — La fabrication de la cordite à la poudrerie de Waltham Abbey, VII, p. 502.

André (G.). — Sur quelques bases dérivées de la pipéridine, VIII, p. 604.

Andreoli. — Stérilisation de l'eau impure par l'ozone, III, p. 215. — Précipitation électrolytique de l'or dans les solutions cyanurées, VI, p. 422. — Progrès de l'électrométallurgie en 1897, XI, p. 801.

Arloing et **Courmont**. — De l'obtention des cultures du bacille de Koch les plus favorables à l'étude du phénomène de l'agglutination par le sérum sanguin des tuberculeux, X, p. 755.

Arnaud. — Sur les produits de dédoublement de l'ouabaïne, VI, p. 449. — Recherches sur l'ouabaïne, III, p. 229. — Sur une heptacétine cristallisée dérivée de l'ouabaïne, VII, p. 527.

Ashmann (C.). — Détermination de l'indice d'iode des corps gras, X, p. 722.

Auzenat (R.). — Sur la nitrification de la glycérine avec des acides nitreux, IX, p. 635.

B

Bach (A.). — Sur la corrélation entre la réduction par l'hydrogène naissant, l'électrolyse et la photolyse de l'acide carbonique, IV, p. 241.

Balland. — Sur la composition du sarrazin, I, p. 74. — Composition des pailles de blé, d'avoine et de seigle, II, p. 155. — Semoules et pâtes alimentaires, IV, p. 308. — Sur les avoines chocolatées, VI, p. 451. — Sur la composition et la valeur alimentaire du millet, IX, p. 669. — Sur la composition et la valeur alimentaire des haricots indigènes, XII, 904.

Ballard (Edward G.). — Titrage volumétrique du zinc, IV, p. 287.

Bamberger (Eug.) et **Tchirner** (Fréd.). — Oxydation de l'aniline, XI, p. 829.

Barbier. — Sur un nouvel alcool tertiaire incomplet : le diméthylhepténol, VII, p. 523.

Barbier et **Grignard**. — Sur l'acétylbutyrate d'éthyle-β-isopropyle et les acides diisopropylhexènedioïques stéréoisomères, III, p. 227.

Barral. — Sur les dérivés chlorés du carbonate de phényle, V, p. 369.

Béhal. — Sur une série de nouvelles cétones cycliques, II, p. 153. — Sur une nouvelle cétone cyclique : la méthylcyclohexénone, II, p. 159.

Beijerinck. — Existence et diffusion de la glucase, VIII, p. 597.

Béla von Bitto. — Réactions colorées des aldéhydes et des cétones, IV, p. 289.

Belugou. — Chaleurs de neutralisation de l'acide éthylphosphorique, VI, p. 448.

Benedict et **Norris**. — Détermination de petites quantités d'alcool, VII, p. 514.

Bernard (Rodolphe). — Les nouveaux colorants phénoliques, XI, p. 782.

Bertainchand et **Marcille**. — Sur les cires d'abeilles de Tunisie, VIII, p. 533.

Berthelot (Daniel). — Sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz en partant de leurs densités et de l'écart que celles-ci présentent par rapport à la loi de Mariotte, V, p. 370. — Comparaison des valeurs des poids atomiques de l'hydrogène, de l'azote et du carbone déduites de l'analyse chimique, V, p. 371. — Récapitulation des poids atomiques calculés par la méthode des densités limites, VII, p. 524. — Sur le mélange des gaz, VIII, p. 605.

Berthelot (Marcellin). — De l'influence des composés avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, I, p. 70. — Réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique, I, p. 72. — Influence de l'oxygène sur la décomposition des hydracides par les métaux et en particulier par le mercure, I, p. 72. — Réaction directe de l'acide sulfurique sur le mercure à la température ordinaire, I, p. 72. — Sur le pouvoir rotatoire des corps polymérisés comparés avec leurs monomères, I, p. 75. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Méthodes, IV, p. 307. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés organiques. Systèmes gazeux, IV, p. 307. Actions chimiques de l'effluve électrique. Oxyde de carbone et azote. Systèmes gazeux, IV, p. 308. — Actions chimiques de l'effluve électrique. Alcools et dérivés éthérés, en présence de l'azote, IV, p. 308. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Les aldéhydes et l'azote, IV, p. 309. — Action chimique de l'effluve. Acides organiques et azote, IV, p. 309. — Actions chimiques de l'effluve électrique. Composés azotés en présence de l'azote libre, V, p. 366. — Observations relatives à l'action de l'oxygène sur le sulfure de carbone et à l'influence chimique de la lumière, VI, p. 446. — Sur l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse, VI, p. 446. — Nouvelles recherches sur les réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en présence des alcalis, VII, p. 524. — Sur la réaction entre l'hydrogène libre et l'acide azotique, VIII, p. 606. — Sur la décomposition de l'eau par les sels de chrome et sur l'emploi de ces sels pour l'absorption de l'oxygène, VIII, p. 606. — Sur la décomposition de l'acide nitrique à des températures peu élevées, IX, p. 665. — Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques, IX, p. 667. — Observations sur la transformation supposée de la graisse en glycogène, XII, p. 903. — Sur un alliage antique, XII, p. 905.

Bertram (J.) et **Gildemeister** (E.). — Sur la constitution de l'essence de roses et des essences analogues, V, p. 346.

Bertrand. — Action de la fleur de vin sur la sorbite, IV, p. 309.

Besson (A). — Action de l'eau sur le trichlorure de phosphore, oxychlorure phosphoreux, I, p. 73. — Sur l'oxyde phosphoreux, II, p. 152.

Biewend (R. H. T.), et la Société de l'industrie du zinc à Neumühl-Hamborn.— Procédé de fabrication du zinc au moyen des gaz zincifères, et son application aux procédés connus, II, p. 130.

Blaise. — Synthèse de l'acide térébique, III, p. 229. — Sur la préparation et l'éthérification de l'acide diisosuccinique dissymétrique, IV, p. 311. — Synthèse de l'acide tétraméthylglutarique, VIII, p. 604.

Bloch (L.) **et Zeidler** (Ed.). — Rouge paranitraniline et blanc, enlevé par vaporisage sur bleu cuvé, V, p. 380.

Blomstrand (C. W.). — Sur la question des diazoïques, I, p. 23.

Bodroux. — Action du brome sur quelques phénols, VI, p. 451.

Bonjean. — Sur la présence naturelle de grandes quantités de chlorure de potassium et de chlorure de sodium dans les jus de raisins et dans les vins des régions salées de l'Oranie, VI, p. 451.

Bonnier (G.). — Expériences sur la production des carectères alpins des plantes par l'alternance des températures extrêmes, p. 755.

Borntrœger (A.). — Sur la fermentation dite élective du sucre inverti, IV, p. 290.

Bottler (Max). — Sur quelques propriétés du copal d'Afrique, III, p. 204.

Bouchard. — Augmentation du poids du corps et transformation de la graisse de glycogène, XII, p. 901.

Bouchardat et Lafont. — Sur les isobornéols de synthèse ; leur identité avec les alcoois phénoïliques, IV, p. 311.

Boudouard. — Sur le cérium, I, p. 73.

Bouffard et Semichon. — Contribution à l'étude de l'oxydase des raisins, III, p. 230.

Boullanger. — Action des levures de bière sur le lait, VII, p. 505.

Bourgerel (G. L.). — Constitution et formation des bauxites, I, p. 21.

Bourquelot. — Sur la physiologie du gentianose, V, p. 372.

Bourquelot et Nardin. — Sur la préparation du gentianose, III, p. 227.

Bouveault. — Sur l'acétylfurfurane et sa présence dans le goudron de bois, II, p. 157.

Brandenberger (E.). — Rouge para enlevé par vaporisage sur bleu cuvé, V, p. 381.

Brandt (Jules). — Sur quelques réactions des dérivés nitrés de l'alizarine et leur application à l'impression, III, p. 233. — Sur quelques corps pouvant remplacer le β-naphtol dans la production de couleurs azoïques, V, p. 378. — Note sur le jaune d'alizarine F. S., IX, p. 671.

Broca. — Quelques propriétés des décharges électrique produites dans un champ magnétique, V, p. 367.

Buisine (P. A.). — Production d'acides gras volatils au moyen des eaux de désuintage des laines, I, p. 73.

Bunte (H.). **et Eitner** (P.). — Essai de l'ammoniaque liquide du commerce, VIII, p. 593.

Butters (C.). — Traitement économique des slimes aurifères, XI, p. 808.

C

Campredon (L.). — Sur le dosage rapide des principaux éléments des produits sidérurgiques, XI, p. 778.

Cannon (J. F.). — Essai rapide des minerais de plomb, II, p. 138.

Carnot (A.). — Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore, III, p. 225.

Carnot (Ad.). **et Goutal**. — Sur l'état où se trouvent le silicium et le chrome dans les produits sidérurgiques, VI, p. 450.

Carpené. — Nouvelle méthode de dosage du glucose dans les moûts et les vins, IV, p. 291.

Carulla (J. R.). — Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré, IX, p. 645.

Case (W. E.). — Production directe de l'énergie électrique au moyen du charbon, IX, p. 658.

Causse. — Dosage de la phénylhydrazine, I, p. 71. — Sur une réaction particulière aux orthophénols et sur les dérivés de l'antimonyle-pyrocatéchine, II, p. 151. — Dosage volumétrique de l'antimoine, II, p. 154. — Sur les dérivés bromés de la morphine, VIII, p. 604.

Cazeneuve et Moreau. — Action de la pipéridine sur les éthers carboniques des phénols, II, p. 154. — Sur les uréthanes aromatiques de la conicine, III, p. 231. — Sur la diméthylpipérazine et quelques combinaisons phénoliques de cette base, VIII, p. 525

Cazeneuve et Morel. — Sur quelques éthers carboniques mixtes phényliques alcooliques, IX, p. 666.

Chapman — Huile essentielle du houblon, X, p. 746.

Charpy (Georges). — Sur la constitution des alliages ternaires : plomb, étain, bismuth, VII, p. 527.

Chatin (Ad.). — Du nombre et de la symétrie des faisceaux libéro-ligneux du pétiole dans la mesure de la gradation des espèces végétales, X, p. 755.

Chauveau (A.). — Sur l'importance du sucre considéré comme aliment, V, p. 366. — La viande et l'amidon comparés au sucre au point de vue de la valeur nutritive, chez le sujet qui travaille, VI, p. 446. — Le sucre et la graisse au point de vue de leur valeur nutritive chez l'individu au repos, VI, p. 447.

Chenevier (A.). — Contribution à l'étude des huiles pour graissage et plus spécialement des oléonaphtes, XI, p. 785.

Christy (S. B.). — La cyanuration des minerais d'or, XI, p. 802.

Ciamician (G.) **et Silber** (P.). — Sur la composition de la curcumine, III, p. 219.

Clowes (F.). — Limites d'explosibilité des mélanges d'air et d'acétylène, II, p. 149.

Cluss et Felber. — Les antiseptiques en distillerie, X, p. 741.

Cochran (C. B.). — Recherche des graisses étrangères dans le lard et le beurre, IV, p. 297.

Collet. — Sur quelques dérivés hydrogénés de la méthylphénylcétone, I, p. 71. — Sur qnelques dérivés halogénés de l'éthyphénylcétone, VII, p. 526.

Colson (Albert). — Sur les causes accidentelles d'irréversibilité dans les réactions chimiques, II, p. 150. — Sur les causes du déplacement réciproque de deux acides, V, p. 367. — Influence de la température sur les réactions chimiques, VI, p. 447.

Conroy (James T). — Quelques nouvelles expériences relatives à la fabrication des cyanures, IX, p. 637. — Composition et solubilité du ferrocyanure de sodium, IX, p. 642.

Cordier. — Sur le dosage du suc gastrique, III, p. 229.

Couriot et Meunier. — Recherches sur l'explosion des mélanges grisouteux par les courants électriques, IV, p. 311. — Sur l'explosion des mélanges grisouteux par l'étincelle électrique : principe de la dérivation du courant, V, p. 369.

Cowper-Coles (S.). — Récupération de l'or des solutions cyanurées, XI, p. 808.

Curie (Mme). — Propriétés magnétiques des aciers trempés, II, p. 156. — Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium, VI, p. 446.

D

Dancer (William). — Séparation de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine, IV, p. 287.

D'Arsonval. — L'air liquide, VIII, p. 601.

Davis (W. A.). — Teneur en CH^2O des solutions d'aldéhyde formique du commerce, III, p. 210.

Dehérain. — Sur les pertes d'ammoniaque qui accompagnent la fabrication du fumier de ferme, VI, p. 452.

De Koninck (L.). — Titrage de l'acide borique dans les substances alimentaires, IV, p. 286.

Delépine (M.). — Sur l'aldéhydrate d'ammoniaque, II, p. 151. Bases quinoléiques, V, p. 370. — Bases pyridiques, VIII, p. 603.

Demarçay. — Sur le spectre et la nature du néodyme, V, p. 371.

Denigès. — Combinaisons obtenues avec l'azotate de mercure et le triméthylcarbinol, V, p. 372. — Réaction générale des carbures éthéniques, VI, p. 448. — Nouvelle réaction des alcools tertiaires et de leurs éthers, VI, p. 451.

Dennstedt (M.) et **Gohlich** (W). — Méthode facile pour préparer l'acide azothydrique, III, p. 213.

Descamps. — Action de la phénylhydrazine sur l'acide chloranilique, XII, p. 907.

Desgrez et Nicloux. — Sur la décomposition du chloroforme dans l'organisme, II, p. 152.

Dewar. — Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium, VII, p. 523.

Dietz (Hugo). — Etude sur la formation et la composition du chlorure de chaux, III, p. 197.

Dietze (F.). — Sur l'essai de l'essence de roses, V, p. 348.

Ditte. — Action du sulfate de chaux sur quelques sels haloïdes alcalins, IV, p. 310.

Dobriner (P.) et **Schranz** (W.). — Analyse du sulfure de sodium et du sulfhydrate de sodium, I, p. 63. — Analyse de la soude caustique, IV, p. 282.

Dosne (P.). — Puce azoïque pour fonds enluminés par enlevage, III, p. 234.

Duclaux. — Sur la contamination des puits, II, p. 150.

Ducru. — Sur la détermination de l'arsenic dans l'antimoine et dans les métaux, IX, p. 668.

Dufour et **Daniel**. — Influence du sous-nitrate de bismuth sur le durcissement du cidre, II, p. 155.

Dumont. — Recherches sur les propriétés magnétiques des aciers au nickel, IV, p. 310.

E

Ebbers (D.). — Sur les additions de scorie de haut-fourneau aux ciments hydrauliques, VI, p. 442.

Effront (Jean). — Action de l'oxygène sur la levure de bière, X, p. 755.

Ehrmann (E.) et **Suais** (E). — Progrès réalisés dans l'industrie des matières colorantes en 1696 et 1897, IV, p. 249; VII, p. 472.

Elbs (K.) et **Herz** (A.). — Préparation électrolytique de l'iodoforme, IX, p. 659.

Ellis (C. J.). — La cyanuration des minerais aurifères. — Essai des solutions résiduelles, II, p. 117.

Engel. — Action de l'acide azotique sur l'étain, I, p. 70.

Erdmann (H.). — Recherches sur les constituants de l'essence de roses et des essences analogues, V, p. 339. — Sur la préparation du carbonate de menthol, V, p. 350.

Etard et **Méker**. — Sur un hydrure de dicamphène cristallisé, IV, p. 306.

Evans. — Influence de la pression sur la fermentation, X, p. 747.

F

Fabre (Léonce). — Etude analytique des dérivés tartriques bruts et raffinés du vin, XII, p. 852.

Ferré. — Sur l'amalgame de calcium, XII, p. 907.

Ferreira da Silva (A. J.). — Sur les huiles d'olive de Douro (Portugal), III, p. 184.

Fink (E.). — Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux, IV, p. 309.

Flatau et **Labbé**. — Nouvelle méthode de séparation du géraniol et du citronnellol, VIII, p. 601. — Sur les acides des essences de géranium, VIII, p. 606.

Fleurent. — Contribution à l'étude des matières albuminoïdes contenues dans les farines des légumineuses et des céréales, VI, p. 454.

Fœrster (F.). — Sur les essais de transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, VII, p. 461.

Fœrster (F.) et **Meves** (W.). — Préparation de l'iodoforme par voie électrolytique.

Fœrster (O). — Dosage du perchlorate dans le salpêtre du Chili, XI, p. 828.

Friedel et **George**. — Sur la décomposition par le chlorure d'aluminium d'un carbure saturé linéaire, XII, p. 906.

Fritzche (P). — L'alcool artificiel, X, p. 736. — Les gaz des fours à coke source d'acide sulfoéthylique, X, p. 740.

G

Garrigues (W. E.). — Analyse des alliages pour coussinets et nouvelle méthode de titrage volumétrique du cuivre, IV, p. 275.

Gassmann (Ch.). — Le mercerisage des fibres végétales, II, p. 111. — Progrès réalisés dans l'impression et la teinture, V, p. 327; VIII, p. 542. — Historique du groupe des dérivés azoïques des safranines, VI, p. 397. — Notice sur Thomas Holliday, VI, p. 455.

Gautier (Armand). — Sur le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air, V, p. 366. — Action de quelques réactifs sur l'oxyde de carbone, en vue de son dosage dans l'air des villes, V, p. 368. — Méthode pour reconnaître et doser l'oxyde de carbone en présence des autres gaz carburés de l'air, VI, p. 452. — Sur quelques causes d'incertitude dans le dosage précis de l'acide carbonique et de l'eau dilués dans de grands volumes d'air, VII, p. 523.

Geisler (Joseph F.). — Réaction très sensible destinée à reconnaître la présence d'une matière colorante azoïque jaune, employée dans la coloration des graisses, beurres, etc., X. p. 732.

Gerber (C.). — Recherches sur les réserves oléagineuses des graines et des fruits, I, p. 72.

Gernez (D.). — Notice sur A. Joly, II, p. 81.

Gin et **Leleux**. — Contribution à l'étude des fours électriques, III, p. 226.

Giran. — Sur une combinaison de l'anhydride phosphorique avec la benzine, IV, p. 307.

Girard (Aimé) et **Lindet**. — Recherches sur le développement progressif de la grappe de raisin, III, p. 452.

Gladenapp. — Mode d'action du charbon dans l'épuration des alcools, XII, p. 880.

Granger (A.). — Revue de photographie, II, p. 86. — Sur les phosphures métalliques, V, p. 363. — Sur l'accord des pâtes et des couvertes en céramique, VI, p. 385. — Revue de photographie, VIII, p. 529. — Sur la production d'un bleu de tungstène provenant de la réduction des tungstates au feu de cuisson de la porcelaine, IX, p. 665.

Grimaux. — Sur les dérivés de la cinchonine, IV, p. 307. — Sur quelques dérivés de la triméthyldiamidobenzophénone, VI, p. 447.

Grosse (O). — Sur la composition et la formation des produits qui se déposent dans les cheminées des verreries, V, p. 360.

Grueber (M. de). — Méthodes pour l'analyse des engrais artificiels, combinées par la commission analytique de l'Association allemande des fabricants d'engrais, XI, p. 811.

Guebhard (A.) — Sur un procédé simple de transformation directe en clichés photographiques des clichés topographiques et autres objets de faible relief plan, II, p. 157.

Guillaume. — Recherches sur les aciers au nickel. — Variations de volume des alliages irréversibles, IV, p. 310.

Guttmann (O.). — Sur la stabilité chimique des explosifs nitrés, I, p. 37.

H

Hænlein (P. H.). — Les essais de V. Schrœder sur le dépilage par l'échauffe et par le pelanage, VII, p. 494.

Haller et **Guyot.** — Sur le vert phtalique, II, p. 156. — Sur les acides diméthylamido-éthylamido-orthobenzoyl et orthobenzylbenzoïques et quelques-uns de leurs dérivés, VI, p. 450. — Sur la préparation et les propriétés des dialcoylamido-anthraquinones-3, VII, p. 525.

Hanriot. — Sur la transformation de la graisse par oxydation directe, XII, p. 905.

Heinzelmann. — Influence de la nutrition de la levure sur son énergie, X, p. 740.

Henriques (Rob.). — Saponification partielle des huiles et des graisses, X, p. 717.

Herting (Otto). — Dosage rapide du phosphore dans les fers, fontes et aciers, IV, p. 288.

Hintz (E.). — Analyse des manchons à incandescence, XII, p. 869.

Hoitsema (M. C.). — Sur les celluloses nitrées supérieures, VII, p. 500.

Hugot. — Action du sodammonium en excès sur le phosphore rouge, VIII, p. 601.

I

Imbert. — Action de la cyanamide sur le bromanile, IV, p. 306.

Ioung (S. W.) et **Swain** (R. E.). — Titrage des groupes nitro dans les composés organiques, IV, p. 283.

Istrati. — Sur le phène tribromé 1.3.5 triiodé 2.4.6, XII, p. 904.

Istrati et **Zoharia.** — Sur la solubilité du camphre, XII, p. 905.

J

Jalowetz et **Hubert.** — Influence des méthodes de brassage sur la composition des moûts, XII, p. 886.

Jaubert. — Synthèse de la safranine, VII, p. 525.

Job. — Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline, IX, p. 665.

Jolles et **Neurath.** — Méthode colorimétrique pour doser la silice dans l'eau, XII, p. 871. — Dosage de très petites quantités d'acide phosphorique, XII, p. 873.

Joly et **Leydié.** — Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine; composés du rhodium, IX, p. 665.

Joulie (H.). — Dosage de l'acidité urinaire et thérapeutique de l'hyper et de l'hypo-acidité, III, p. 161.

Julian (F.). — Dosage du manganèse dans les fontes, VIII, p. 592.

Jüptner von Johnstorff. — Sur le rôle du phosphore dans les aciers, II, p. 137.

Jurisch (Konrad W). — Sur le rôle des additions de sel marin dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, III, p. 185. — Résultats de fabrication de la soude à l'ammoniaque d'après le procédé Mallet-Boulouvard, III, p. 193. — Analyse de quelques matières premières employées dans l'industrie du verre, V, p. 359. — Composition de la soude caustique commerciale, IX, p. 646. — Sur l'analyse et la composition des eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, IX, p. 648. — Sur les eaux résiduelles des fabriques de soude à l'ammoniaque, IX, p. 649.

K

Kelbetz (L.). — Sur l'emploi du salpêtre souillé de perchlorate de potasse dans la fabrication des poudres à canon, I, p. 56.

Kern (Sergius). — Quelques remarques sur la fabrication des moulages en acier, VI, p. 414.

Kienlen (P.). — Etude sur les différents systèmes d'évaporation des lessives, II, p. 91.

Kissling (Richard). — Contribution à l'étude chimique des tabacs, X, p. 749.

Komers et **Stift.** — Sur la détermination des pentosanes et le rôle de ces substances dans la fabrication du sucre, IV, p. 291.

König (J.). — Dosage colorimétrique de l'ammoniaque, de l'acide azoteux et du fer dans l'eau potable, I, p. 65.

Koningh (L.). — Dosage des matières minérales dans les caoutchoucs manufacturés, IV, p. 288.

Kreutzpointner. — Méthodes actuelles d'essai du fer et de l'acier, XI, p. 790.

Kroupa (G.). — Sur les pertes observées dans le grillage des minerais de métaux précieux, VI, p. 422.

Krug (W. H.) et **Bloman** (J. E.). — Sur la fabrication industrielle des nitronaphtalines, I, p. 53.

L

Lagutt (J). — Sur la préparation de l'or mussif, IX, p. 657.

Lam. — Dosage de l'alcool méthylique mélangé à l'alcool éthylique, XII, p. 874.

Lambling. — Sur les dicétones du tétrahydro-β-oxazol dérivées des phényluréthanes de quelques oxyacides, IX, p. 668.

Lauth (Ch.). — Discours d'inauguration des cours de l'Ecole de physique et de chimie industrielles, XI, p. 833.

Lebeau. — Préparation du glucinium par électrolyse, IV, p. 310. — Sur la préparation et les propriétés du fluorure de glucinium anhydre et de l'oxyfluorure de glucinium, VII, p. 523.

Le Chatelier et **Boudouard.** — Sur la radiation des manchons à incandescence, VIII, p. 605.

Le Chatelier et **Chapuy.** — Sur la coloration des émaux de grand feu de porcelaine, XI, p. 838.

Leclère. — Sur l'analyse des silicates, I, p. 77.

Le Dantec. — Sexe et dissymétrie moléculaire, III, p. 227.

Leduc. — Sur le mélange des gaz, VIII, p. 605.

Léger. — Sur les aloïnes, IX, p. 669.

Lehmann (K. B.). — Dosage de petites quantités d'hydrogène sulfuré dans l'air atmosphérique, VIII, p. 593.

Lemoult. — Sur les isocyanurates alcooliques et la formule de constitution de l'acide cyanurique, I, p. 76. — Sur les éthers isocyaniques et la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide, II, p. 159.

Le Roy. — Recherche de la sciure de bois dans les farines, V, p. 372. — Procédé nouveau pour fabriquer l'acide chlorhydrique pur, X, p. 760.

Lévy. (Albert) et **Henriet.** — Acide carbonique de l'atmosphère, VII, p. 527. — L'acide carbonique atmosphérique, X, p. 756.

Lewkowitch (J.). — Contribution à l'analyse des corps gras, IV, p. 302.

Leys (Alexandre). — Dosage de l'acide formique en présence d'acide acétique et de corps organiques facilement oxydables, IX, p. 632.

Lidoff (A.). — Sur la teneur en azote de la graisse de laine, IV, p. 298. — Sur la réduction des corps gras nitrés, IV, p. 300.

Ling (A.) et **Baker** (J.) — Nouvelle modification de la méthode Clerget applicable aux mélasses et derniers jets, VIII, p. 599.

Lippert (W.). — Sur les vernis d'huile de lin non cuits d'Amsel, III, p. 209.

Löb (Walther). — Notions actuelles sur l'électrolyse et l'électrosynthèse des composés organiques, IV, p. 313.

Loock. — Recherche de l'alcool dénaturé repurifié dans les liquides alcooliques, XII, p. 888.

Lundsteigen (Andreas). — Sur les bétons de ciment Portland, VI, p. 436.

Lunge (G.). — Détermination de l'acide carbonique dans les bicarbonates, I, p. 57. — Sur les eaux résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, IX, p. 653.

Lunge (G.) et **Cedercreutz** (Ed.). — L'analyse du carbure de calcium industriel et de l'acétylène, I, p. 60.

M

Mahon (R. W.). — Dosage rapide du phosphore dans l'acier, II, p. 138.

Margfoy. — Détermination des poids moléculaires des gaz, VII, p. 524.

Maschke (L.). — Sur une cause d'erreur dans le dosage pondéral du tannin, VII, p. 492.

Matignon. — Propriétés du carbure de sodium, II, p. 152.

Maxim (Hudson). — Sur quelques perfectionnements apportés à la fabrication des poudres sans fumée, I, p. 49.

Maxwell (Walter). — Méthodes et réactifs propres à la détermination dans les sels de la quantité probable d'éléments nutritifs assimilables par les plantes, IX, p. 663.

Meade (R. K.). — Dosage du plomb dans ses minerais, IV, p. 280.

Méker. — Nouveau procédé d'attaque du platine, II, p. 152.

Menchoutkine (N.). — Dosage des amines dans leurs sels, IV, p. 289.

Merle (Marc). — Les théories modernes de l'électrolyse, I, p. 5. — Notice sur Sir Henry Bessemer, V, p. 382.

Metzner. — Sur le séléniate de cuivre et son emploi à la préparation de l'acide sélénique, VIII, p. 607.

Michaelis (W.). — Sur la prise des ciments hydrauliques calcaires, VI, p. 439.

Michler (J. R.). — Raffinage des huiles minérales par le silicate de soude, II, p. 148.

Mjöen (J. A.). — Sur le rancissement des graisses, X, p. 734.

Moissan (Henri). — Sur les conditions de formation des carbures alcalins et alcalino-terreux et du carbure de magnésium, III, p. 228. — Préparation du calcium cristallisé, VIII, p. 602. — Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium, XII, p. 901.

Monier. — Recherches sur la fermentation alcoolique, VII, p. 206.

Moszczenski (John). — Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide tartrique, VIII, p. 587.

Mottessier. — Nouvelle combinaison de la phénylhydrazine avec les sels minéraux, I, p. 71.

Mouneyrat. — Action du chlore sur le chlorure d'éthylène en présence de chlorure d'aluminium, VIII, p. 604.

Mourelo (José Rodriguez. — Sur l'obtention du sulfure de strontium au moyen du gaz sulfhydrique et de la strontiane ou du carbonate de strontium, I, p. 73. — Sur les mélanges phosphorescents formés par le sulfure de strontium, VII, p. 525. — Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents, X, p. 757.

Moureu (Ch.). — Ethane pyrocatéchine et dérivés, VII, p. 524. — Sur quelques acétals de la pyrocatéchine, VII, p. 527. — Sur l'hydrolyse de l'éthane-dipyrocatéchine, IX, p. 670. — Sur l'aldéhyde glyoxal monopyrocatéchine, X, p. 755.

N

Neufeld (C. S.). — Recherche de l'huile de sésame dans le beurre et la margarine en présence de matières colorantes artificielles, X, p. 732.

Nicloux. — Dosage de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces, IV, p. 310. — Sur l'oxyde de carbone contenu normalement dans le sang, VII, p. 525.

Niedenführ (H. U.). — La construction des tours de Glover, III, p. 193.

Norton (T. H.) et **Roth** (O. M.) — Sur l'acide orthosilicique, III, p. 211.

O

Œchsner de Coninck. — Sur deux modes de décomposition de quelques éthers sulfocyaniques, V, p. 367. — Action des oxydants sur quelques corps azotés, V, p. 372.

Omelianski. — Sur un ferment de la cellulose, II, p. 152. — Sur la fermentation cellulosique, II, p. 155.

Osborne (Thomas B.). — Sur les proportions et les propriétés des matières protéiques des graines de maïs, IX, p. 660.

Osmond. — Sur la microstructure des alliages de fer et de nickel, VI, p. 454.

O'Sullivan (James). — Les ferments non figurés ou enzymes utilisés en distillerie et en brasserie, X, p. 742.

P

Pæssler (J.). — Revue du progrès de la tannerie et des industries connexes depuis 1894, VII, p. 483.

Palladine. — Influence de diverses substances et influence de l'oxygène sur la formation de la chlorophylle, I, p. 76.

Patein. — De la nature des combinaisons de l'antipyrine et des aldéhydes, II, p. 151.

Pélabon. — Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent et réaction inverse, VIII, p. 605.

Pellet. — Sur la nature du sucre réducteur contenu dans les mélasses de canne à sucre et de Sorgho, IV, p. 294.

Pesci (L.). — Sur la mercure-aniline, III, p. 216. — Sur les dérivés mercuriques des bases organiques, VII, p. 515.

Petit (P.). — Quelques procédés nouveaux en distillerie, IV, p. 244. — La décoloration des moûts et des vins, XII, p. 877.

Pfeiffer (O.). — Distillation des eaux d'épuration du gaz pour la production de l'ammoniaque, IX, p. 656.

Pfister (R.). — Sur les propriétés du rhodinol d'Eckart et sa préparation au moyen des essences de géranium, V, p. 345.

Philips (W. B.) et **Hancock** (D.). — Sur l'analyse commerciale des bauxites au point de vue de leur utilisation à la fabrication de l'alun, XII, p. 860.

Piequet (O.) et **Kœchlin** (René). — Etude sur la teinture et l'impression des tissus, III, p. 236.

Poleck (Th.). — Sur la question du rhodinol, V, p. 346.

Ponsot. — Recherches osmotiques sur les solutions très étendues de sucre de canne, I, p. 76.

Poole (H.). — L'extraction des cyanures dans la fabrication des gaz d'éclairage, IX, p. 656.

Poquillon (F.). — Sur l'analyse des superphosphates d'os, VI, p. 408.

Pottevin. — Sur la saccharification de l'amidon par l'amylase du malt, VI, p. 450.

Pouget. — Sur les sulfoantimonites des métaux alcalino-terreux, VIII, p. 603.

Prudhomme. — Sur la teinture de la laine et la constitution de cette fibre, VII, p. 467.

Pützer. — Les touries à acide chlorhydrique, III, p. 197.

Q

Quesneville (G.). — De la double réfraction elliptique et de la tétraréfringence du quartz dans le voisinage de l'axe, XII, p. 889.

R

Raciborsky. — Sur certains principes de la canne à sucre, XII, p. 885.

Raikow (P. N.). — Sur l'essai des essences de roses, V, p. 349.

Ramsay (William) et **Travers** (Morris). — Sur un nouvel élément constituant de l'air atmosphérique, VII, p. 526. — Nouveaux gaz de l'atmosphère, VIII, p. 603.

Raoult. — Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de potassium et de sucre de canne, I, p. 72.

Raumer. — L'huile de sésame et la margarine, IV, p. 305.

Raveau (C.). — Leçons de chimie générale de P. Schützenberger, IX, p. 630.

Rayman et Sule. — Inversion du saccharose par l'eau, VIII, p. 594.

Recknagel (R.). — La cyanuration des minerais d'or sulfureux, XI, p. 809.

Reuter (Max). — Sur un procédé pour le titrage de l'acide sulfurique combiné, XII, p. 870.

Revay (N.). — Séparation électrolytique du cuivre et de l'argent, VIII, p. 590.

Reverdin (Frédéric). — Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture, III, p. 177 ; VI, p. 393 ; X, p. 691. — Les industries chimiques à l'Exposition nationale suisse de Genève, XI, p. 761 ; XII, p. 841.

Richardson. — Influence du houblon sur les microbes, X, p. 745.

Richardson (W.) et **Jaffé** (A.). — Dosage de la glycérine, VIII, p. 577.

Riegler. — Méthode volumétrique pour le dosage du sucre de raisin, du sucre de lait et autres corps capables de réduire la liqueur de Fehling, XII, p. 875.

Romann (A.). — Sur les enlevages colorés (par teinture) obtenus sur mordant de tannin rongé à l'aluminate de soude, III, p. 234.

Rözycki. — Dosage du carbone par combustion dans les produits sidérurgiques, IX, p. 636.

Rubenowitch. — Action du phosphure d'hydrogène sur le sulfate de cuivre, IX, p. 670.

S

Sagnac. — Sur la transformation des rayons X par les métaux, II, p. 150. — Caractères de la transformation des rayons X par la matière, V, p. 368.

Sanford (P. Gerald). — Sur quelques caractéristiques des poudres de guerre actuellement en servic , I, p. 52.

Schafer (J.). — Analyse des matières tartreuses brutes, VIII, p. 588.

Schan (G. Q.). — Sur la séparation des nitrotoluènes, III, p. 234.

Scheurer (Albert). — Origines du blanchiment au sel de soude, V, p. 374. — Action de la lumière sur les couleurs, IX, p. 672.

Scheurer (Albert) et **Brylinsky** (Albert). — Blanchiment des tissus de coton en quatre heures à la température de 140°, sans circulation, V, p. 376. — Teinture des matières colorantes sur dix-neuf mordants métalliques, IX, p. 673. — Teinture des colorants immédiats sur vingt-neuf mordants métalliques, IX, p. 676.

Schlœsing. — Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes, III, p. 225.

Schlœsing fils. — Contribution à l'étude de la nitrification dans les sols, I, p. 75. — Etude sur l'acide phosphorique dissous par les eaux du sol, IX, p. 669.

Schmid (Henri). — Sur un puce azoïque, pour fond, par conversion du rouge de paranitraniline au moyen du noir d'aniline, et permettant l'enlevage rouge associé à d'autres enlevages à l'azorongeant, III, p. 235.

Selckmann (M. R.). — Dosage du perchlorate dans les salpêtres employés à la fabrication des explosifs, VII, p. 501.

Seyda (A.). — Dosage du plomb et de l'antimoine dans les papiers d'étain, VIII, p. 591.

Sharwood (W. J.). — Cyanuration des minerais d'or. — Pouvoir dissolvant des solutions résiduelles contenant du zinc, II, p. 137. — Titrage du cyanogène dans les solutions cyanurées employées au lessivage des minerais aurifères, VIII, p. 590.

Shorey (E.). — Les amides de la canne à sucre, VIII, p. 595. — Les lécithines de la canne à sucre, VIII, p. 596.

Shukoff (A. A.) et **Schistakoff** (J.). — Analyse des graisses d'os, X, p. 734.

Silbers (E.). — Contribution à l'analyse de l'aluminium, IV, p. 284.

Simmersbach (Oscar). — Sur les cokes métallurgiques sulfureux, VI, p. 419.

Simon (L.). — Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire, II, p. 154.

Simonsen (E.). — Extraction d'alcool de la cellulose et du bois, VII, p. 508.

Smith (Albert W). — Sur l'analyse du vinaigre et sur quelques caractéristiques du vinaigre pur de cidre, VIII, p. 582.

Smith (Carl. E.). — Analyse de l'aldéhyde formique, VIII, p. 582.

Smith (Watson). — Une nouvelle synthèse du guayacol, X, p. 754.

Société anonyme des **Hauts-Fourneaux, Forges et Aciéries de Denain et Anzin**. — Procédé de fabrication de blindages et autres cuirassements en acier, II, p. 126. — Procédé de travail de pièces diverses fabriquées en acier au nickel, au cobalt et au manganèse, VI, p. 415.

Söderbaum. — Emploi de l'acétylène comme réactif dans l'analyse quantitative, XII, p. 872.

Soltsien (P.). — Recherche de l'huile de sésame dans la margarine et le beurre, X, p. 734.

Sörenseu. — Emploi de l'oxalate de soude dans les titrages volumétriques, XII, p. 872.

Spencer et Newberry. — Sur la constitution des ciments hydrauliques, VI, p. 423.

Sperry (Erwin S.). — Influence de l'antimoine sur la résistance des laitons au laminage, XI, p. 805.

Spollema (B.). — Dosage du potassium, IV, p. 285.

Stanger (H) **et Blount** (B.). — La falsification du ciment Portland, VI, p. 445.

Steinhart (J. O. J.). — Sur les divers procédés applicables au traitement des galènes argentifères contenant du zinc, XI, p. 794.

Street. — Perfectionnements apportés aux explosifs, VII, p. 495.

Sulmann et Teed. — Procédé pour l'extraction de l'or (procédé au bromocyanure), VI, p. 422.

Sykes et Hussey. — La diastase; préparation, nature, dosage, XII, p. 884.

T

Takamine. — Substances diastasiques des moisissures, X, p. 744. — Substances diastasiques dans les céréales et leur utilisation, X, p. 745.

Terrill (W.). — Electrolyse des cuivres argentifères, XI, p. 808.

Thomas. — Sur quelques sels halogénés du plomb, VI, p. 455. — Echange des sels halogénés entre eux dans la série aromatique, IX, p. 667.

Thorpe et Jeffers. — Détermination de l'humidité dans le sucre inverti, VIII, p. 600.

Threlfall (R.). — Procédé Ashcroft pour le traitement des minerais sulfurés argentifères, VI, p. 421.

Tiemann (Ferd.). — Sur les kétones de la violette et les combinaisons avoisinantes de la série du citral (géranial), IX, p. 609 et X, p. 695.

Tombeck. — Combinaisons des bases organiques avec divers sels oxygénés, V, p. 370.

Tommasi. (D.). — Sur l'hydrogène naissant, III, p. 182.

Tortelli (M.) **et Ruggeri** (R.). — Méthode apte à déceler l'huile de coton ajoutée même en très petites proportions aux huiles comestibles, V, p. 335. — Méthode pour reconnaître la présence de l'huile de coton, de sésame et d'arachide dans l'huile d'olive, X, p. 725.

Trillat. — Du rôle de l'ozone dans la production des parfums artificiels, V, p. 351. — Recherche et dosage de l'alcool méthylique, IX, p. 669.

U

Ulke (Titus). — La métallurgie du nickel aux Etats-Unis, II, p. 123.

Ulzer (F.). — Méthodes uniformes d'analyse des corps gras, X, p. 735.

Urbain. — Sur les terres yttriques provenant des sables monazités, IX, p. 666.

Urban (Karl). — Méthodes volumétriques pour le titrage de l'ammoniaque du commerce, I, p. 68.

V

Valeur. — Quinones et hydroquinones, I, p. 77. — Chaleurs de formation de quelques quinones, VI, p. 448.

Van der Waals. — Sur le mélange des gaz, VIII, p. 605.

Van Leent. — Action de l'acide azotique sur l'étain en présence des métaux du groupe du fer, XII, p. 866.

Vèze. — Sur le poids atomique de l'azote, VIII, p. 601.

Vignon (Léo). — Formation du furfurol par la cellulose et ses dérivés oxy et hydro, VI, p. 454. — Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates, VII, p. 525. — Nitration de la cellulose et de ses dérivés oxy et hydro, VII, p. 527. — Absorption des liquides par les tissus, VIII, p. 607. — Dosage du tannin, X, p. 756.

Vigouroux (E.). — Sur un siliciure de tungstène, XI, p. 836.

Villiers (A.) **et Bertault** (M.). — Recherches sur le lait. — Détermination du mouillage, IV, p. 270.

Vincent (C.) **et Delachanal.** — Préparation biologique du lévulose au moyen de la mannite, I, p. 71.

Von Knorre. (G.) — Dosage du cérium en présence des terres rares, VIII, p. 592.

W

Wahl (André R.). — Perfectionnement dans les filtrations par le vide, III, p. 222.

Wainwright (J. K.). — Dosage du plomb dans les céruses, litharges, etc., IV, p. 281.

Wallerstein. — Variation des matières grasses pendant la germination, VIII, p. 506.

Warren (N.). — Un nouvel explosif: la tétranitrocellulose, I, p. 52.

Wdowiszewski (H.). — Dosage rapide du phosphore dans les fontes, IV, p. 288.

Wedemeyer (W). — Un mot au sujet du dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl-Gunning, IX, p. 664.

Weinmann. — Dérivés obtenus par l'action du sulfure de carbone sur la diméthylaniline, V, p. 377.

West (Th. D.). — Influence du phosphore sur la résistance et la fusibilité de la fonte, VI, p. 412.

Wiborgh. — Détermination du degré de réductibilité des minerais de fer, VI, p. 410.

Wickhorst (Max H.). — Fabrication des bronzes phosphoreux, VI, p. 420.

Wilde. — Sur quelques nouvelles lignes spectrales de l'oxygène et du thallium, I, p. 70. — Sur le poids atomique du tellure, XII, p. 906.

Wiley. (H. W.) **et Krug** (W. H.). — Etude comparée des différentes méthodes pour le dosage de l'amidon, XI, p. 823,

Will et Lenze (F.). — Sur la nitration des hydrates de carbone susceptibles d'être employés dans la fabrication des explosifs, VII, p. 503.

Williams. — Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène, VIII, p. 601.

Wolman (L.). — Etude sur le dosage électrolytique, IV, p. 272.

Wyrouboff et Verneuil. — Sur la séparation du thorium et des terres de la cérite, III, p. 228. — Sur l'extraction industrielle de la thorine, XI, p. 837.

Wyss (J. J. A.) — Contribution à l'étude de la méthode de Hübl, X, p. 724.

Y

Young (J. W.). — Titrage des sels stanneux au moyen de l'iode, IV, p. 282.

Z

Zaloziecki (R.). — Contribution à la connaissance de l'action des agents chimiques sur les huiles minérales, II, p 139.

Zervas (Josef). — La pouzzolane et son emploi pratique, VI, p. 144.

Zettel. — Sur un nouveau siliciure de chrome, V. p. 367.

Zsigmondy (R.). — Sur les lustres à base d'argent, V, p. 355. — Sur les glacis à base d'argent, V, p. 358.

CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

PENDANT

L'ANNÉE 1898

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES ET LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis et Wahl

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN DU 1er JUILLET AU 15 OCTOBRE 1897

Analysés par M. Gerber.

Procédé de préparation d'une couleur au moyen du méthylal et de la méthylphénylhydrazine asymétrique, par Carl Goldschmidt, à Francfort s/M. — (Br. allemand, 92470, du 22 avril 1896.)

A la dissolution chlorhydrique de la méthylphénylhydrazine asymétrique, refroidie avec de la glace, on ajoute peu à peu la quantité équivalente de méthylal. Après vingt-quatre heures de repos, à la température ordinaire, la liqueur, d'abord colorée en vert-brun, est concrétée en une masse cristalline bleue verte. Le nouveau colorant est recueilli sur filtre à vide, lavé à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau et finalement à l'éther. Il teint la laine et la soie, sur bains acides, et le coton mordancé au tannin en nuances vertes. Il se prête surtout à la teinture de la laine. Les nuances obtenues sont solides à l'air et à la lumière.

Procédé de préparation d'une matière colorante violette-bleue au moyen de l'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline. Addition au brevet n° 88236. — Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. allemand, n° 92471, du 14 juin 1896.)

Le brevet 88236 décrit la fabrication d'une couleur soluble à l'eau par la réaction du sulfite sur l'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline, en présence d'un réducteur (sucre de raisin). Cette couleur teint le coton non mordancé, sur bains acides, en nuances violettes-bleues très vives.

Au lieu de sucre de raisin, on peut employer d'autres agents de réduction analogues, comme par exemple le sucre de lait, le sulfure de sodium, le stannite de sodium, la poudre de zinc.

Procédé de préparation d'une couleur violette-noire ou noire à l'aide d'un mélange d'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline et d'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline. Deuxième addition au brevet 88236 et première au brevet 92471 (précédent). — Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 92472, du 18 août 1896.)

En appliquant le procédé du brevet n° 88236 et de la première addition n° 92471 à l'α_1 α_4 mélangée de l'isomère $\alpha_1\alpha_3$, c'est-à-dire à la dinitronaphtaline brute obtenue directement par nitration de la naphtaline, on obtient une couleur qui teint la laine, sur bains acides, en nuances violettes-noires ou noires. On obtient notamment dans l'impression sur laine de très beaux noirs, nourris et solides.

Les proportions des deux isomères employés à cette préparation peuvent varier entre des limites très étendues.

Procédé de préparation d'une couleur brune au moyen de l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline. Troisième addition au brevet 88236 et première addition au n° 92472 (precédent). — Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 92538, du 20 août 1896.)

En remplaçant dans le procédé décrit aux brevets sus-indiqués l'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline, par l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline, c'est une couleur brune qui prend naissance. Cette couleur teint la laine non mordancée sur bains acides, en nuances solides.

Procédé de préparation de leucodérivés ou de couleurs azotées du groupe anthracénique. Addition au brevet n° 91152. — Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, n° 92591, du 24 mars 1896.)

D'après le brevet principal, on obtient des leucodérivés azotés de colorants anthraquinoniques en condensant les leucodérivés des anthraquinones avec des amines aromatiques. On peut aboutir à ces produits en condensant les anthraquinones elles-mêmes avec les amines, en présence d'agents réducteurs appropriés.

Procédé de préparation d'acides phénylpyrotartriques, Arnold Reiszert, à Berlin. — (Br. allemand, 92794, du 12 août 1896.)

Le toluène ou ses homologues qui contiennent dans le noyau benzénique un groupe nitro dans la position para ou ortho relativement au groupe méthyle peuvent être condensés, en solution de soude alcoolique, avec des éthers de l'acide oxalique. Il se produit dans cette réaction un acide phénylpyrotartrique substitué.

Au moyen de l'o-nitrotoluène, on obtient ainsi l'acide o-nitrophénylpyrotartrique en aiguilles brillantes, légèrement jaunâtres, fondant à 121°C.

Par réduction, ce composé fournit l'acide α indolcarbonique p. f. 203°.

L'acide p-nitrophénylpyrotartrique cristallise de sa solution acétique en petits cristaux jaunes contenant 1 molécule d'acide acétique et fondant à 194°.

L'acide p-méthyl-o-nitrophénylpyrotartrique préparé au moyen du nitro-p-xylène, fond à 145°.

Le m-nitrotoluène ne réagit pas dans le même sens que ses isomères.

Procédé de préparation de couleurs brunes teignant sur mordants, LEOPOLD CASSELLA et Cie, à Francfort. — (Br. allemand, n° 92655, du 24 février 1896.)

Les nouveaux colorants résultent de l'union d'une métadiamine avec 2 molécules d'un diazodérivé du type *a* ou avec 1 molécule d'un diazodérivé de ce type et 1 molécule d'acide diazosalicylique.

Le type *a* est représenté par la formule :

$$C^6H^3 \begin{cases} OH \\ CO^2H \\ -Az = Az - X - Az = Az - \end{cases}$$

Par X il faut entendre un reste d'α naphtylamine ou de l'un de ses sulfodérivés β_5 ou β_4.

Le colorant symétrique s'obtient en mettant en présence 1 molécule de métadiamine et 2 molécules de diazodérivé *a*.

Le colorant mixte se prépare en unissant d'abord 1 molécule d'acide diazosalicylique avec la métadiamine, puis en fixant sur le dérivé intermédiaire obtenu un reste diazo-azoïque du type *a*.

Ces couleurs teignent la laine directement ; mais elles donnent sur laine chromée des nuances plus nourries, toujours dans les tons bruns.

Les combinaisons contenant, au lieu du reste α-naphtylamine, un reste α-naphtylamine β-sulfonique sont très solubles et unissent bien.

Procédé de préparation de nouveaux colorants disazoïques secondaires. 7e addition au brevet 61707. — « FARBENFABRIKEN » anciennement F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 92799, du 19 février 1892.)

Pour la préparation de colorants complexes décrite dans le brevet 61707 et ses additions précédentes, on remplace avec avantage, comme composant intermédiaire, l'α-naphtylamine par ses acides β-sulfoniques. On combine, comme dans le brevet principal, 1 molécule diazoïque avec 1 molécule d'acide α_1 naphtylamine β_3 sulfonique ou α_1 naphtylamine β_4 sulfonique. L'intermédiaire amidoazoïque formé est diazoté à son tour pour fixer 1 molécule d'un acide $\alpha_1\beta_4$ dioxynaphtaline sulfonique.

Les colorants obtenus ressemblent beaucoup aux couleurs correspondantes préparées suivant le brevet principal ; ils s'en distinguent par leur meilleure solubilité et leur pouvoir colorant exalté. Ces avantages semblent dus à la présence du groupe sulfo en β dans le reste intermédiaire α-naphtaline β-sulfonique.

Procédé de préparation de couleurs bleues teignant sur mordants au moyen de la dinitroanthraquinone. 4e addition au brevet 67102. — BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. allemand 92800, du 17 octobre 1896.)

Dans une précédente addition (n° 76262) nous avons montré que les bleus dérivés de la dinitro-anthraquinone par le procédé décrit dans notre brevet 67102 s'obtiennent plus facilement et plus purs lorsqu'au lieu de la dinitro anthraquinone on emploie à leur préparation certains produits de réduction de la dinitro-anthraquinone ou bien si l'on ajoute à la cuite certains réducteurs.

On aboutit à un résultat analogue lorsqu'on soumet à l'action réductrice du courant électrique une solution de dinitro-anthraquinone dans l'acide sulfurique contenant de l'anhydride libre.

A cet effet, on dissout la dinitro-anthraquinone à froid dans l'acide fumant. On dispose cette liqueur dans une cellule électrolytique où plonge la cathode, séparée de l'anode baignant dans de l'acide sulfurique à 66° par un diaphragme approprié. Les résultats au point de vue du rendement et de la qualité de la couleur dépendent de la durée de l'action électrique.

Procédé de préparation d'amidonaphtonitriles et d'acides amidonaphtoïques correspondants, LEOPOLD CASSELLA et Cie, à Francfort. — (Br. allemand, 92995, du 13 décembre 1896.)

Contrairement à l'acide naphtionique et à quelques autres dérivés naphtylaminesulfoniques, il existe quelques acides, notamment les acides $\alpha_1\alpha_3$ —, $\alpha_1\beta_3$ —, $\alpha_1\beta_4$ — et $\beta_1\beta_4$ naphtylamine sulfoniques qui, distillés avec du cyanure de potassium, fournissent, avec d'assez bons rendements des amidonaphtonitriles. Ces composés, jusqu'ici non décrits, peuvent être directement employés à la fabrication de colorants. On en dérive, d'autre part, par saponification, des acides amidonaphtoïques également utilisables pour le même objet.

Procédé de préparation de leucosulfodérivés azotés du groupe anthracénique, FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, n° 92997, du 12 mars 1896.)

Les leucodérivés obtenus suivant les indications du brevet n° 91152 se transforment aisément et nettement en dérivés sulfoniques sous l'action des agents habituels de sulfoconjugaison. La solubilisation s'obtient déjà avec l'acide sulfurique concentré ; mais il est plus commode d'opérer avec de l'acide légèrement fumant.

Les leucosulfodérivés obtenus peuvent être directement utilisés en teinture ; on peut les fixer, par exemple, sur fibres animales en bain acide et ajouter au bain l'oxydant nécessaire pour les transformer en matière colorante, sous forme de chromate ou d'un autre agent analogue.

Procédé de préparation de couleurs bleues solubles à l'eau et teignant sur mordants au moyen de la dinitroanthraquinone. Addition au brevet n° 87729. — BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 92998, du 17 octobre 1896.)

Dans le brevet n° 87729, on a décrit la préparation de couleurs solubles à l'eau, teignant sur mordants, obtenues par l'action de la cuite sulfurique sur la dinitro-anthraquinone avec le concours d'un réducteur chimique. On peut obtenir les mêmes pigments en mettant à profit l'action réductrice du courant électrique.

(1) *Monit. Scient.*, 1897, p. 144.

On dissout la dinitro-anthraquinone dans l'acide sulfurique fumant à la température ordinaire. Cette dissolution, dans laquelle est plongée la cathode, est séparée de l'anode qui baigne dans de l'acide sulfurique concentré 66°B., par un diaphragme approprié. On fait agir le courant jusqu'à ce que l'on constate, en étendant un échantillon d'eau, que toute ou presque toute la matière colorante reste dissoute.

Procédé de préparation de leucodérivés azotés des couleurs anthracéniques. 3e addition au brevet 91152 et 1re addition au brevet n° 92591. — FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 93223, du 19 septembre 1896.)

En modifiant convenablement les conditions de la réaction et en choisissant l'agent de condensation approprié, on arrive à condenser 1 molécule de leuco-oxyanthraquinone avec 1 molécule d'amine. Nous avons employé l'acide borique pour la préparation des dianilides. Avec l'acide acétique cristallisable, l'acide chlorhydrique ou l'acide benzoïque, c'est un mono-anilide qui se forme de préférence. Le chlorure de zinc et l'acide sulfurique peuvent également servir dans des cas spéciaux.

Les monoanilides obtenus, chauffés avec de l'aniline et de l'acide borique, fournissent les leucodianilides décrits dans le brevet n° 91152.

Les leuco-oxyanthraquinone-monoanilides préparés par ce procédé fournissent tous, par oxydation, des matières colorantes bleues.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques au moyen de l'acide β_1 amido-α_3 naphtol-β_4 sulfonique. Addition au brevet n° 75459. — BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. allemand, n° 93276, du 7 avril 1893.)

Le tétrazodérivé d'une para-diamine diphénylique est combiné, en milieu alcalin, avec 1 molécule d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique et le composé intermédiaire formé est saturé par une amine, un phénol, un amidophénol-éther, ou un de leurs acides sulfoniques ou carboniques. Les matières colorantes ainsi formées sont identiques à celles que l'on obtient suivant les indications du brevet 75469.

Suivant les deux constituants unis à l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4 sulfonique, les colorants obtenus teignent en nuances variant du rouge jusqu'au bleu-verdâtre. Ils offrent une remarquable affinité pour les fibres végétales, unissent bien et donnent des colorations solides à la lumière, aux acides, au lavage. Ils sont susceptibles d'être à nouveau diazotés sur fibre pour engendrer avec les phénols, amines et leurs dérivés de nouvelles combinaisons colorantes.

Procédé de préparation de couleurs anthracéniques sulfoconjuguées contenant de l'azote. 2e addition au brevet 84509 et 1re addition au brevet 89862 (1). — FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 93310, du 12 mars 1896.)

On a décrit dans le brevet 84509 la préparation d'un sulfoconjugué du produit de condensation de 1 molécule de quinizarine avec 2 molécules de paratoluidine. Cette même couleur s'obtient en oxydant le leucodérivé sulfonique du vert de quinizarine. L'oxydation peut être réalisée en liqueur acide ou alcaline. On peut aussi réaliser dans une même opération la sulfoconjugaison et l'oxydation du leuco-vert de quinizarine.

L'acide sulfurique peut lui-même servir d'oxydant. On chauffe la cuite sulfurique à 80-100° jusqu'à ce qu'un échantillon, étendu d'eau, ait acquis la teinte bleue pure de la couleur cherchée.

Procédé de préparation de couleurs azoïques au moyen des acidyldérivés de l'α_1-amido-α_2-naphtol, Dr OTTO N. WITT, à Berlin. — (Br. allemand, 93312, du 12 septembre 1896.)

Les acidyldérivés de l'α_1-amido-α_2-naphtol, décrits dans le brevet 90596, peuvent être appliqués à la préparation de couleurs azoïques intéressantes en raison de leur solidité aux alcalis et au lavage. Elles se distinguent par là des couleurs dérivées de l'α-naphtol, en général inutilisables dans la teinture. On peut produire les nouveaux colorants soit en nature, suivant les méthodes habituelles de préparation des azoïques, soit sur la fibre même.

Le dérivé diazoïque est uni à l'autre constituant en solution alcaline. Les nuances obtenues vont du jaune au rouge bleuté.

Procédé de préparation de sels d'acides β-naphtolsulfoniques avec des diazo ou tétrazodérivés. Addition au brevet 92167. — FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 93305, du 15 mai 1895.)

Au lieu de l'acide β-naphtoltrisulfonique, on peut employer, pour former avec les diazo ou tétrazodérivés des sels relativement stables, l'acide β_1-naphtol α_1-sulfonique dont la préparation est plus aisée. Les sels en question prennent naissance, sans formation de produits accessoires, par double décomposition.

Le meilleur résultat a été obtenu avec le tétrazodérivé de la dianisidine. Le β_1-naphol α_1-sulfonate de tétrazodiméthoxydiphényle est une poudre rouge brune, soluble dans l'eau. La solution aqueuse donne directement avec une solution alcaline de β-naphtol la matière colorante disazoïque rouge connue. Ce sel se dissout dans l'acide sulfurique concentré en vert très intense.

On a reconnu d'ailleurs que la propriété de former avec l'acide β-naphtoltrisulfonique ou l'acide β_1-naphtol α_1-sulfonique des sels stables n'est pas limitée aux seuls tétrazodérivés de la série du diphényle. D'autres composés diazoïques, parmi lesquels nous citerons particulièrement le nitrodiazobenzène, se comportent de même.

Procédé de préparation de diacétyl-p-éthylamidophénol ou de diacétyl-p-méthylamidophénol, FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 93307. — 17 juillet 1896.)

L'acétyl-p-amidophénol monoéthylé ou monométhylé à l'azote (2) est traité par l'anhydride acétique

(1) *Monit. Scient.*, 1897, p. 137.
(2) Voyez le brevet 79098.

ou par le chlorure d'acétyle. On obtient un diacétyl-p-alcoylamidophénol qui offre des propriétés physiologiques intéressantes (narcotiques). Le dérivé éthylé est en feuillets fondant à 57-58°C. ; l'analogue méthylé est en prismes fondant à 97°.

Ces composés peuvent également servir à la préparation de matières colorantes.

Procédé de transformation de l'acide nitro-amido-phénolsulfonique en couleurs monoazoïques bleues teignant sur mordants, Gesellschaft fur Chemische Industrie, Bâle. — (Br. allemand, 93443, du 29 décembre 1895.)

L'acide amidophénolsulfonique dérivé de l'o-amidophénol se métamorphose nettement sous l'action du mélange nitrosulfurique en acide nitro-amidophénolsulfonique.

AzO^2, AzH^2, SO^3H, OH

Le diazodérivé de ce nitrophénol, combiné avec un acide sulfoconjugué de l'$\alpha_1\alpha_3$ dioxynaphtaline ou de l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol engendre des couleurs monoazoïques dont les laques de chrome sont bleues.

Les nuances obtenues sur la laine chromée ressemblent à celles du bleu d'alizarine.

Pour obtenir des nuances bien égales il est avantageux de teindre la laine directement avant mordançage sur bain acide ; on forme ensuite la laque par un passage en bain de sel de chrome, de la même façon que pour l'alizarine acide.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques. 2[e] addition au brevet n° 91503 et 1[re] au brevet 92084. — Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 93539, du 21 février 1897.)

Au lieu des bases benzyliques ou nitrobenzyliques indiquées dans les brevets précédents, on peut préparer les aldéhydes aromatiques en oxydant en solution alcaline au moyen d'oxydants neutres ou alcalins les acides sulfoniques de ces bases comme :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH.CH^2.C^6H^5 \\ SO^3H \end{cases} \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \begin{cases} AzH.CH^2.C^6H^4.AzO^2 \\ SO^3H. \end{cases}$$

Les sulfoconjugués des bases benzylidéniques ou nitrobenzylidéniques ainsi obtenus sont saponifiés par un traitement à l'acide minéral dilué. On a :

$$C^6H^4 \begin{cases} Az : CH.C^6H^5 \\ SO^3H \end{cases} + H^2O = C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3H \end{cases} + C^6H^5.COH$$

ou encore :

$$C^6H^4 \begin{cases} Az : CH.C^6H^4.AzO^2 \\ SO^3H \end{cases} + H^2O = C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3H \end{cases} + C^6H^4 \begin{cases} COH \\ AzO^2 \end{cases}.$$

La préparation des nitrobenzaldéhydes réussit mieux dans certains cas, avec ces acides sulfoconjugués, qu'avec les bases nitrobenzylidéniques.

Procédé de préparation de parafuchsine et de fuchsine au moyen de l'alcool p-amidobenzylique, Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, 93540, du 14 mai 1895.)

On chauffe à 150-170°C. l'alcool p-amidobenzylique ou l'alcool anhydro-p-amidobenzylique avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, en présence d'un agent oxydant.

On obtient ainsi la parafuchsine. En remplaçant l'aniline ou son sel par de l'orthotoluidine ou du chlorhydrate d'o-toluidine, on prépare de même la fuchsine ordinaire.

Procédé de préparation d'un produit de condensation de l'acide $\beta_1\alpha_4$-amidonaphtol β_3-sulfonique avec la paraldéhyde (ou l'acétaldéhyde), E. Frœhlich, à Pabianice. — (Br. allemand, n° 93695. — 12 mai 1896.)

L'acide $\beta_1\alpha_4$-amidonaphtol β_3-sulfonique (acide γ) se condense avec la paraldéhyde ou l'aldéhyde ordinaire en un composé jaune à caractère acide donnant avec les bases des sels magnifiquement cristallisés. Ce composé est sans doute un dérivé de la quinaldine, ainsi constitué :

$$C^{10}H^4\,(OH)\,(SO^3H) \begin{cases} CH : CH \\ \quad\quad\ | \\ Az : C.CH^3 \end{cases}.$$

Au lieu de paraldéhyde, on peut employer à sa préparation l'aldol ou le paraldol. La condensation s'obtient à la température ordinaire, avec le concours de l'acide chlorhydrique ou simplement en chauffant, sans concours d'aucun agent.

L'acide chlorhydrique déplace de la solution du sel sodique le composé libre, sous forme de gelée blanc jaunâtre ; en chauffant, le précipité prend l'apparence grenue et peut alors être commodément recueilli sur filtre. Chauffé avec de l'anhydride phtalique, il donne un colorant qui teint la laine en nuances jaunes analogues à celles du jaune de quinoléine.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques primaires au moyen des acides amidobenzylsulfoniques, Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, 93700, du 21 juillet 1895.)

Les couleurs azoïques préparées avec les diazodérivés des acides toluidinesulfoniques n'ont pas grand intérêt pratique. Il n'en est pas de même des azoïques obtenus avec les acides isomères contenant le groupe sulfo dans la chaîne latérale, c'est-à-dire avec les acides amidobenzylsulfoniques.

En unissant 2 molécules du diazodérivé de l'acide :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ CH^2.SO^3H \end{cases}$$

avec 1 molécule d'un acide péri-amidonaphtoldisulfonique, on donne naissance à une matière colorante bleue, égalisant bien et dont les nuances vives résistent bien à la lumière et au lavage.

On peut remplacer une des molécules diazobenzylsulfoniques par une molécule d'un autre diazoïque. On obtient ainsi des colorants variés dont les nuances vont du bleu pur au noir-verdâtre.

Les acides amidobenzylsulfoniques s'obtiennent en transformant les chlorures de benzyle nitrés en dérivés sulfoniques (voir le brevet n° 48772), et réduisant les acides nitrobenzylsulfoniques.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\alpha_2\beta_1$ disulfonique, Actien gesellschaft fur anilinfabrikation, Berlin. — (Brevet allemand, n° 93853, du 7 avril 1893.)

En unissant l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\alpha_2\beta_4$ disulfonique avec 1 molécule d'un tétrazodérivé, on obtient un produit intermédiaire que l'on combine avec 1 molécule d'acide β-oxynaphtoïque, de phénol ou de m-phénylènediamine. Les colorants mixtes ainsi formés teignent le coton non mordancé en nuances variant du gris rougeâtre au noir violacé.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques consistant à chauffer les acides glyoxyliques correspondants avec une amine aromatique primaire, Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. — (Br. allemand, 94018, du 23 avril 1896.)

En chauffant un acide glyoxylique avec une amine aromatique primaire, aniline, p-toluidine, etc., il se dégage de l'acide carbonique et il se forme l'anilide de l'aldéhyde correspondant, suivant l'équation :

$$C^6H^5.CO.CO^2H + C^6H^5.AzH^2 = C^6H^5CH : Az.C^6H^5 + H^2O + CO^2.$$

L'anilide saponifié par un acide minéral fournit l'aldéhyde :

$$C^6H^5.CH : Az.C^6H^5 + H^2O + HCl = C^6H^5.COH + C^6H^5.AzH^2HCl$$

Le rendement en aldéhyde est bien meilleur que lorsqu'on opère le dédoublement direct, par le procédé connu, en appliquant la chaleur sèche.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis.

Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz, à Bâle, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 262109. — 11 décembre 1896. — 18 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants trisazoïques ; 1°) par copulation des tétrazos des p-diamines avec 1 molécule de p-xylidine en solution acétique et rediazotation du produit intermédiaire ; 2°) Copulation en solution acétique des tétrazos précédents avec 2 molécules de dérivés sulfoconjugués ou carboxylés des naphtols, dioxynaphtaline ou amidonaphtols.

Description. — Avec la benzine, la p-xylidine et l'acide amido-naphtoldisulfonique H, on obtient une matière colorante trisazoïque qui teint le coton non mordancé en bleu indigo, en présence du chlorure de sodium. Si on diazote sur fibre et développe avec β-naphtol, on obtient un noir très intense. Avec la naphtylamine on a un noir vert et avec la résorcine un vert foncé.

Procédé de préparation de leucodérivés servant à la production de matières colorantes de la série du bleu carmin breveté, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 262547. — 24 décembre 1896. — 2 avril 1897.)

Objet du brevet. — Production de sulfodérivés qui donnent, par oxydation, des colorants de la série du carmin breveté, par sulfonation des dérivés alkylés du triamidodiphénylorthotolylméthane ou du triamido tri-o-tolylméthane (par condensation du diamidobenzhydrol avec les sulfos des alkyl-o-toluidines). Les leucobases dont il s'agit sont obtenues par le procédé du brevet allemand n° 27032, du 23 octobre 1883.

Description. — La condensation de la monobenzyle-toluidine et du tétraméthyldiamidobenzhydrol donne deux leucobases, α et β. La leucobase β s'obtient surtout par condensation en présence de l'acide sulfurique, l'α en présence de l'acide chlorhydrique.

Exemple. — 1°) 40 kilogrammes de leucobase β sont dissous dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 20 °/₀ d'anhydride, on chauffe quatre à cinq heures à 60°-70°C., puis on transforme le sulfo en sel de calcium puis en sel de sodium ; 2°) 27 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzhydrol sont dissous dans 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 31 °/₀ d'acide chlorhydrique et 100 litres d'eau. A cette solution on ajoute 40 kilogrammes de sel de calcium de l'acide monobenzyl-o-toluidine disulfonique dissous dans 50 kilogrammes d'eau ; chauffer au bain-marie de dix à douze heures jusqu'à disparition de l'hydrol et solubilité dans l'ammoniaque. On traite par la soude jusqu'à réaction alcaline, on filtre et on sépare le leucodérivé par le sel marin.

On peut sulfoner encore ces sulfos.

Exemple. — 50 kilogrammes de sel sodique du produit de condensation de l'acide monoéthyl-o-toluidinesulfonique et du tétraméthyldiamidobenzhydrol sont dissous dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 20 °/₀ de SO^3 à la température ordinaire. Le disulfo est traité ensuite à la manière ordinaire pour faire le sel de calcium.

Colorants de la série du bleu breveté, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 262577. — 26 décembre 1896. — 3 avril 1897.)

Objet du brevet. — Oxydation des sulfos des bases dérivées du triamidophényl-o-tolylméthane et du triamido-tri-o-tolylméthane alcoylés.

Description : Exemple. — 10 kilogrammes de monobenzyltriamidodiphényl-o-tolylméthane sont dissous dans 300 litres d'eau et oxydés à la manière ordinaire avec le peroxyde de plomb.

Production d'un colorant brun, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 262602. — 28 décembre 1896. — 3 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un colorant brun consistant à chauffer du dinitrocrésol avec un sulfure alcalin et du soufre.

Description. — On chauffe 4 parties de dinitrocrésol avec 6 parties de sulfure alcalin et 3 parties de soufre. On obtient une couleur brun foncé de nature inconnue. On porte d'abord la température à 100° puis 160° et on maintient cette dernière pendant trois heures environ. On peut employer le produit tel quel ou neutraliser par l'acide chlorhydrique pour précipiter le colorant. Pour employer cette matière colorante, dissoudre dans la soude ou le sulfure de sodium.

Fabrication d'acides sulfoniques de la série aromatique, par FARBENFABRIKEN, rep. par THIRION. — (Br. 262787. — 4 janvier 1897. — 7 avril 1897.)

Objet du brevet. — Diazoter les amines primaires, ajouter du cuivre très divisé, additionner d'acide sulfureux.

Description : Exemple. — Diazoter 10 kilogrammes d'orthoanisidine dissous dans 150 kilogrammes d'eau et 20 kilogrammes d'acide sulfurique concentré ; refroidir, ajouter de l'acide sulfureux puis du cuivre jusqu'à cessation de dégagement d'azote, enfin extraire par l'éther. Acide en aiguilles blanches fusibles à 87°-88°.

Préparations de rhodamines dialkylamidées, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br 263318. — 21 janvier 1895. — 29 avril 1897.)

Objet du brevet. — Préparation de rhodamines dialkylamidées en traitant successivement ces rhodamines par l'oxychlorure de phosphore et par des amines secondaires de la série aliphatique.

Exemple. — 1 partie de chlorhydrate de diéthylrhodamine mélangée à 3 parties d'oxychlorure de phosphore.

La réaction commence à 50°-60°C., et est achevée à 80°C. On traite, après refroidissement, par de la benzine pour enlever l'oxychlorure. Le résidu est additionné de diéthylamine et de 10 parties de chloroforme à 50°C., puis on distille le chloroforme et la base en excès. On enlève le résidu par l'eau bouillante , on précipite la matière colorante par le chlorure de zinc. Colorant rouge écarlate avec fluorescence vert-jaunâtre.

Fabrication d'α-naphtylamine sous forme d'un produit inaltérable et facilement diazotable, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 263336. — 22 janvier 1897. — 30 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer l'α-naphtylamine en sulfate que l'on réduit en poudre après l'avoir soigneusement séché.

Production de nouvelles matières colorantes, par ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 263391. — 25 janvier 1897. — 30 avril 1897.)

Objet du brevet. — Production de nouvelles matières colorantes par action sur la cérulignone d'amines primaires aromatiques ou de leurs dérivés halogénés, carboxylés, hydroxylés, méthoxylés, sulfonés en chauffant les produits soit directement, soit en y ajoutant un agent de dissolution tel que l'acide acétique, le phénol, le toluène, le xylène, l'alcool amylique additionné d'acide acétique.

Description. — On prend 1 molécule de cérulignone et 2 de l'autre composant.

Exemple : 10 parties de cérulignone, 8 parties de p-toluidine, 120 parties d'acide acétique sont chauffées au bain-marie. La réaction commence immédiatement, la solution se teignant en bleu ; peu à peu le colorant se dépose en cristaux d'éclat métallique. On le purifie en le dissolvant dans le chloroforme et en précipitant la solution par la ligroïne. Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, teint en cuve en bleu indigo.

Préparation de colorants du triphénylméthane solides aux alcalis, par FARBENFABRIKEN, rep. par THIRION. — (Br. 263999. — 12 février 1897. — 20 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour la préparation de colorants bleus ou bleus-verdâtres et solides aux alcalis consistant à transformer en acides sulfiniques (brevet du 2 janvier 1897) les leucobases qu'on peut obtenir par combinaison des diamidobenzhydrols alcoylés avec l'acide métasulfonique ou ses dérivés appropriés à la condensation avec des diamidobenzhydrols, et oxyder alors les acides sulfoniques ainsi obtenus par des agents convenables. Le groupe amidé doit être en méta par rapport au groupe sulfo, tandis que la position para par rapport à l'amido n'est pas substituée.

Description. — Dissoudre 43,9 kil. du produit obtenu de la manière ordinaire par condensation du tétraméthylbenzhydroldiamidé avec l'acide orthotoluidine parasulfonique dans 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 20 °/₀ d'anhydride. On diazote en repos, dissout avec une solution de 7 kilogrammes de nitrite de soude. On introduit à froid de l'acide sulfureux jusqu'à saturation pour transformer la combinaison diazoïque en acide sulfinique (brevet du 2 janvier 1897). On enlève l'excès d'acide sulfureux par un courant d'air, puis on transforme l'acide en sel calcaire et en sel sodique. On oxyde les acides sulfiniques obtenus soit par le bioxyde de manganèse en solution acétique-sulfurique, soit par le permanganate en milieu alcalin.

Procédé pour la fabrication de matières colorantes disazoïques teignant le coton non mordancé, par FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES, ci-devant SANDOZ, à Bâle. — (Br. 264279. — 24 février 1897. — 2 juin 1897.)

Objet du brevet. — Les colorants disazoïques du brevet n° 206439, dérivant d'un tétrazo des paradiamines et de 2 molécules d'acide 1-naphtol : 3 : 6 : 8 : — trisulfonique ne se fixent pas sur coton non mordancé par suite de l'accumulation des groupes sulfonés. Cependant, si l'on copule le produit ainsi obtenu avec 1 molécule de β-naphtol, on obtient de très bons colorants.

Description : Exemple. — 24,400 kil. de dianisidine sont diazotés et combinés avec 45 kilogrammes de sel bibasique sodique de l'acide 1 : naphtol-3 : 6 : 8 : trisulfonique. Le produit intermédiaire formé est uni à son tour avec 14,400 kil. de β-naphtol. La matière colorante est soluble dans l'eau : la solution tire au violet rouge par la soude caustique. Teint le coton non mordancé en bain de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium en bleu pur.

Nouveaux produits carboxylés dérivés de composés amidés ou phénoliques ou amidés et phénoliques du triphénylméthane, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 264384. — 24 février 1897. — 2 juin 1897.)

Objet du brevet.— Procédé de préparation de nouveaux colorants se rattachant au triphénylméthane consistant à chauffer un acide phénol ou naphtol avec de l'acide oxalique, du phénol et de l'acide sulfurique. On obtient ainsi des dérivés ou des homologues de l'aurine.

Description : Exemple. — Chauffer pendant vingt-quatre heures au bain d'huile dans une marmite en fonte émaillée de l'acide salicylique 13 kilogrammes, de l'acide oxalique 25 kilogrammes, du phénol 20 kilogrammes et de l'acide sulfurique 15 kilogrammes. Verser le produit de la réaction dans 10 fois son poids d'eau, éliminer l'excès de phénol par un courant de vapeur d'eau, décanter l'eau et purifier par dissolution du produit dans son poids de métabisulfate dissous dans 10 fois son poids d'eau. Le sel ainsi obtenu est le sel sodique de l'acide aurine-mono-carboxylique. Pour obtenir des dérivés polycarboxylés, il suffit de modifier les proportions d'acide salicylique. Ainsi l'acide dicarboxylique s'obtient en prenant 25 kilogrammes d'acide salicylique et d'acide oxalique et 10 kilogrammes de phénol ; l'acide tricarboxylique avec 37 kilogrammes d'acide salicylique. L'acide oxy-β-naphtoïque réagit de même.

Préparation de la paradioxythiazine, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 264510. — 27 février 1897. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — En chauffant du paramidophénol avec du soufre il y a dégagement d'ammoniaque qui intervient à son tour dans la réaction en agissant sur la pardioxythiazine formée pour la condenser molécule à molécule et produire la paratétraphényltrithiazine. Il se produit peu de paradioxythiazine. Si l'on fait réagir le soufre sur parties égales de paramidophénol et d'hydroquinone, l'ammoniaque se dégage et réagit sur l'hydroquinone en donnant la paradioxythiazine sans produit de condensation.

Description : Exemple. — On prend :

Paramidophénol.	11 kil.
Hydroquinone	11 kil.
Soufre.	3 kil. 400

On chauffe. La solidification de la masse indique l'arrêt de la réaction.

Préparation du paramidophénol, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 264511. — 27 février 1897. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du paramidophénol consistant à chauffer vers 180°C. un mélange de sulfure de sodium, d'oxyazobenzol et de soude caustique.

Description. — On chauffe dans une marmite en fer munie d'un agitateur :

Sulfure de sodium.	3 kil.
Oxyazobenzol	2 kil. 100
Soude caustique	1 kil.

on porte à 180° puis on reprend par l'eau jusqu'à disparition de la coloration jaune de l'oxyazobenzol ; on dessèche la masse, on la retire de l'appareil. Enfin, la matière colorante est précipitée par un acide et le paramido-phénol est recueilli sur un filtre.

Préparation de nouveaux colorants dérivant des composés carboxylés des triphénylcarbinols amidés ou hydroxylés, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 264512. — 27 février 1897. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'hydrazine ou les hydrazines monosubstituées sur les produits mono, di ou tricarboxyliques du triphényloxycarbinol ou triphénylamidoxycarbinol et du triphénylamidocarbinol dont les positions carboxylées sont situées en méta ou ortho par rapport aux groupes amidés ou hydroxylés.

Description. — On prend, par exemple,

Phénylhydrazine	5 kil.
Trioxyphénylcarbinoltricarboxyle	5 kil. 500

On chauffe à 100° pendant douze heures. La réaction est terminée quand le bouillonnement a cessé et quand la masse est rouge bleu très vif et très pur.

Production de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordants, par The Clayton anilin company limited, rep. par Lombard Bonneville. — (8 mars 1897. — 15 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser le paranitrotoluolsulfonate de sodium avec les sulfodérivés des déhydrothio composés en présence d'alcalis caustiques.

Description : Exemple. — 14 kilogrammes de paranitrotoluolsulfonate de sodium à 85 % et 8,500 kil. de déhydrothioparatoluidinesulfonate de sodium sont dissous dans 50 litres d'eau et chauffés avec 2 litres de soude caustique aqueuse (24 % de soude) pendant trois à quatre heures à la température de 90 à 100° C. La matière colorante se précipite sous forme d'une masse orangée. Elle est filtrée, lavée et séchée. Teint le coton en jaune orangé très solide à la lumière et au chlore ainsi qu'aux alcalis et aux acides.

Procédé d'obtention de nouveaux colorants directs, par Vidal, rep. par Thirion (Br. 264867. — 10 mars 1897. — 16 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants substantifs consistant à chauffer l'acide parasulfanilique avec les amidophénols.

Description : Exemple. — Chauffer au bain d'huile à 170° jusqu'à ce que la masse soit solide et dure, 17,300 kil. d'acide parasulfanilique et 11 kilogrammes de p-amidophénol. L'opération dure deux à trois heures. Teint le coton en bleu sur bain alcalin. Avec l'orthoamidophénol la couleur est noir rougeâtre.

Matières colorantes directes et leur mode de préparation, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 264900. — 11 mars 1897. — 18 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du soufre le colorant bleu obtenu par la condensation de l'acide parasulfanilique avec le paramidophénol.

Description : Exemple. — 28 kilogrammes du colorant, 25 kilogrammes de soude caustique en solution à 33 %, sont chauffés jusqu'à épaississement de la masse, puis on projette 6 kilogrammes de soufre et l'on maintient la température à 170°. Teint en noir direct sans avoir recours aux mordants.

Procédé de préparation de nouveaux dérivés chlorés et bromés de la benzidine et de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordants qui en dérivent, par Société Levinstein, rep. par Assi et Genès. — (Br. 265155. — 19 mars 1897. — 26 juin 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de produits de substitution halogénés de la benzidine et de la toluidine, consistant à faire réagir le chlore libre ou à l'état naissant à froid sur la diacétylbenzidine fondant à 317° C , ou sur la diacétyltoluidine fondant à 306° C., mises en suspension dans l'eau acidulée, et à saponifier la base chloroacétylée ou bromoacétylée suivant les méthodes connues ; 2°) Production de matières colorantes avec ces dérivés halogénés en combinant 1 molécule de leurs tétrazos avec 2 molécules d'amines, de phénols, d'amidophénols ou d'oxyphénols de la série de la benzine ou de la naphtaline ou des dérivés sulfonés ou carboxylés de ces corps.

Description : Exemple. — 26,8 kil. de diacétylbenzidine fusible à 317° (*B. der deutschen Chem. Gesell* , t. V, page 236), sont dissous dans un poids double ou triple d'acide sulfurique concentré à 90 %, on verse dans 400 litres d'eau glacée pour mettre en suspension en poudre fine la diacétylbenzidine. On fait couler dans la solution glacée à une température voisine de 0°C., avec soin, une solution d'hypochlorite de chaux à 10 % en quantité suffisante pour dégager 4 molécules de chlore actif. On chauffe à la fin de l'opération à une température de 40°C., et on filtre. On saponifie en chauffant avec 2 ou 3 fois son poids d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique à 50 % jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve complètement dans l'acide chlorhydrique. La base cristallise de la benzine en aiguilles groupées en mamelons fusibles à 132°C. On peut faire réagir le chlore libre ou bien du chlore naissant pour obtenir la diacétyldichlorobenzidine. Le dérivé dibromé se prépare en traitant 26,8 kil. de diacétyltolidine par une solution d'hypobromite de soude contenant 160 grammes de brome actif par litre. Il faut environ 300 litres de solution. La dibromobenzidine fond à 104°-104°C. Son sulfate et son chlorhydrate se dissolvent bien dans l'eau chaude. Elle se colore rapidement à l'air.

La dichlorotolidine fond à 122°-123°C. Elle s'obtient comme le dérivé de la benzidine.

Pour préparer les colorants on opère comme d'habitude suivant les méthodes connues.

Procédé de fabrication de colorants polyazoïques teignant le coton sans mordants, par Kalle, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 265227. — 23 mars 1897. — 28 juin 1897)

Objet du brevet. — Préparation de colorants polyazoïques teignant le coton sans mordants et contenant au moins un dérivé de la naphtaline (acide amidonaphtalinesulfonique, acide dioxynaphtaline sulfonique, acide métanaphtylènediamine sulfonique), combiné avec 2 molécules d'un diazo. Les nuances que ces colorants donnent sur coton varient du bleu au vert jusqu'au brun et noir. Les nouveaux dérivés ont une composition indiquée par les formules générales suivantes :

I P < Az = Az — acide métanaphtylènediamine sulfonique
Az = Az — X — R.

II (combiné avec l'ac. naphtylènediamine-sulfo et X — R) :

(*a*) P < Az = Az
Az = Az — $C^{10}H^6$ (α_1) Az = Az — SO^3H (β_3 ou β_4)

(*b*) P < Az = Az
Az = Az $C^{10}H^6$ (α) Az = Az —

(*c*) P < Az = Az
Az = Az — $C^{10}H^4$ (β_1) Az = Az — $C^{10}H^4$ (α_4) SO^3H (β_3)

III C — Az = Az — P_1 — Az = Az — X — Az = Az — P — Az = Az — C_1.

IV P < Az = Az — acides oxycarboniques
Az = Az — $C^{10}H^5$ (α) — Az = Az — X — R
SO^3H (β_4 — β_1)

V P < Az = Az — C
Az = Az — D — R.

P. P_1, désignent les paradiamines ; X, acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfonique, etc., etc. ; D, acide m-naphtylènediamine (β_3) ; R, les combinaisons diazoïques des monoamines ordinaires ; C et C_1 désignent respectivement une molécule d'amine, phénol, etc.

Fabrication de nouveaux colorants dérivés des safranines, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 265250. — 22 mars 1897. — 29 juin 1897.)

Objet du brevet. — Condensation et oxydation subséquente des safranines alcoylées et des aldéhydes ou atones non saturés, ou leurs générateurs, ou bien condensation et oxydation simultanée de ces corps.

Description : *Exemple.* — 70 parties de diméthylsafranine (de la diéthyl-p-phénylènediamine + 2 molécules d'aniline), 20 parties de nitrobenzine, 60 parties de glycérine et 250 parties d'acide sulfurique sont chauffées au réfrigérant ascendant. La fonte brun foncé est dissoute dans l'eau et on précipite la matière colorante par le chlorure de zinc. La matière colorante est soluble dans l'eau en rouge gris, insoluble dans l'alcool et l'éther ; elle est précipitée par l'acétate de soude et l'ammoniaque. On peut condenser 50 parties de diméthylsafranine avec 75 parties de paraldéhyde et 100 parties d'acide chlorhydrique concentré.

Après quelque temps, on chauffe; le colorant vire au brun sale ; le produit rouge brun est oxydé, après dissolution dans l'eau, au moyen de chlorure ferrique, de persulfate ou de bioxyde de plomb ou bien en solution alcaline ammoniacale par intervention de l'air. On peut combiner l'oxydation avec la teinture sur fibre. Précipitée par le chlorure de zinc, cette matière colorante donne en solution aqueuse ou alcoolique une nuance bleue. — 35 p. 5 de la même safranine, 100 parties d'acide chlorhydrique concentré, et 80 parties d'acétone sont chauffées légèrement quelques heures. Le produit est oxydé au bouillon par le chromate.

Cert. d'add. du 6 avril 1897, 20 juillet 1897 (265250.)

Objet du brevet. — Condensation de la diméthylsafranine avec l'aldéhyde formique,

Description : *Exemple.* — 100 parties de safranine diméthylée asymétrique, 200 parties d'acide chlorhydrique, 100 parties d'aldéhyde formique à 40 $^0/_0$ sont chauffées au bain-marie jusqu'à disparition de la safranine. Puis, on oxyde à l'eau bouillante en solution très étendue avec 20 parties de bichromate de potasse. On peut remplacer la diméthylsafranine par le dérivé diéthylé.

Procédé de préparation électrolytique des oxyanthraquinones en partant de l'anthraquinone, par Weizmann, rep. par de Mestral. — (Br. 265291. — 23 mars 1897. — 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de mono, di et trioxy-anthraquinone en soumettant à l'action de l'électrolyse une solution d'anthraquinone dans l'acide sulfurique, dans des conditions telles qu'on favorise la suroxydation de l'acide sulfurique pendant l'opération. Le procédé comporte l'adjonction de corps qui d'eux-mêmes s'oxydent sous l'action du courant : emploi comme liquide anodique d'anthraquinone et comme liquide cathodique de solutions alcalines, de carbonates alcalins, de permanganate, de chromate, d'acides dilués ou eau acidulée ; emploi d'un courant continu ou alternatif dans lequel le rapport des périodes inverses peut varier ; emploi d'un diaphragame séparant les liquides anodique et cathodique.

Description : *Exemple.* — Dissoudre à chaud une partie d'anthraquinone dans 4 parties d'acide sulfurique concentré, soumettre à l'électrolyse. Une partie de l'anthraquinone se précipite par refroidissement ; on ajoute de l'acide sulfurique en petite quantité, il reste peu d'anthraquinone à l'état très divisé. On met cette solution dans le compartiment anodique et une solution de bichromate à la cathode. On agite constamment de manière à maintenir le liquide anodique en mouvement.

Le courant est de 4 ampères par centimètre carré. En opérant à 60°-70° C. l'anthraquinone qui s'était séparée se dissout entièrement et proportionnellement à la marche de la réaction. 2°) On peut additionner de 5 grammes d'acide oxalique une solution de 10 grammes d'anthraquinone dans 50 à 60 grammes d'acide sulfurique concentré, à une température de 80° à 90° C. Il se produit de l'acide sulfureux au pôle positif. On obtient de la dioxyanthraquinone. Le liquide cathodique est constitué par de la potasse.

Préparation par voie électrolytique de toutes les matières colorantes nitrées ou sulfurées de l'anthraquinone en partant de l'anthraquinene, par Weizmann, rep. par de Mestral. — (Br. 265292. — 23 mars 1897. — 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la nitroanthraquinone diesoute dans l'acide sulfurique à l'action d'un courant électrique. Emploi de courants alternatifs. Adjonction de glucose ou autres alcools supérieurs, ou aldéhydes.

Description : *Exemple.* — Dans un vase poreux placé dans une solution de potasse concentrée on met la mononitroanthraquinone dissoute dans l'acide sulfurique ; l'anode se trouve dans l'acide sulfurique et la cathode dans la potasse. Il y a d'abord dégagement d'ozone ; l'addition d'acide oxalique l'empêche avec production d'acide sulfureux. Après quelques heures, la réaction est terminée ; on obtient de la nitrooxyanthraquinone. . . . .

Si l'on emploie des courants alternatifs, il y a oxydation du noyeau anthraquinonique et production de dérivés amidés, d'amido-phénols. Si on plonge le vase poreux dans l'acide sulfurique dilué, on obtient au bout de 15 à 20 heures de l'amidoalizarine et ses analogues.

Si l'on opère avec de l'acide fumant, il se produit dans la potasse des dérivés sulfurés solubles qui perdent une partie de leurs groupes sulfurés ; par décomposition de leurs sels potassiques par un acide il y a dégagement de sulfure d'hydrogène. En électrolysant la solution sulfurique d'anthraquinone nitrée en présence de glycérine et de mannite ou autres corps analogues, on obtient des produits de réduction. La réaction est terminée en trente heures. Les colorants obtenus sont bleus et verts.

Production de dérivés de diazosafranine, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 265438. — 27 mars 1897. — 6 juillet 1897.)

Objet du brevet. — D'après Bœyer et Kégel, (Brevet du 21 octobre 1895, *Moniteur Scientifique* 1886-984), on obtient des combinaisons de diazosafranines et d'amines. En opérant d'après le procédé du brevet n° 245239, 19 février 1895 en présence d'acides (acide carbonique, acide acétique) et en opérant de telle sorte que les diazochlorures rencontrent les bases libres, on obtient des colorants

dans lesquels il est à supposer que les groupes amidodialcoylés entrent en rapport avec la liaison chromogène de la molécule. Les colorants sont bleu, verdâtre ou bleu foncé.

Description : Exemple. — 7 kil. 400 de tolusafranine sont diazotés à 0° avec 7 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 1 k. 400 de nitrite de sodium. On ajoute 20 kilogrammes d'acétate de soude et ensuite, immédiatement après la réaction, 3 kilogrammes de diméthylaniline dans 300 litres d'eau et 2 kil. 300 d'acide chlorhydrique. On laisse la réaction s'accomplir pendant 24 heures en agitant, puis on chauffe à 90° et on précipite enfin par un peu de chlorure de sodium. Teint le coton tanné en nuances solides au lavage et à la lumière. Les colorants sont solubles dans l'eau.

Procédé de production de colorants bleus, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 265446. 27 mars 1897. — 6 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants monoazoïques teignant le coton en bleu solide consistant à combiner les dérivés diazoïques des acides périamidonaphtolsulfoniques avec les acides monophényl ou alkyl 1-naphtylamine 8-sulfonique.

Description. — 31 k. 9 d'acide 1-8 amidonaphtol 3-6 disulfonique sont diazotés avec 6 k. 9 de nitrite de sodium. On filtre le diazo ; le résidu resté sur le filtre est transformé en une pâte suffisamment liquide que l'on introduit, en agitant bien, dans une solution de 30 kilogrammes d'acide 1-phénylamidonaphtaline-8-sulfonique et 40 kilogrammes d'acétate de sodium dans 1500 litres d'eau. Au bout de 4 heures la matière colorante est séparée sous forme d'un précipité d'aspect métallique.

Nouvelle matière colorante et son procédé de préparation, par Terreste, rep. par Fuydier-Dubreul. — (Br. 265754. — 8 avril 1897. — 19 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Nouvelle matière colorante jaune du groupe de l'acridine résultant de la condensation de l'o-p-diamidotolylphénylméthane et de l'aniline, ou de la diméthylaniline, ou bien encore de la diéthylmétaphénylène-diamine. L'o-p-diamidotolylphénylméthane s'obtient par la condensation de l'anhydroformaldéhydeparatoluidine de la manière suivante :

Description. Exemple :

Anhydroformaldéhydeparatoluidine	20 grammes
Chlorhydrate d'aniline.	20 —
Aniline	100 —

sont chauffés pendant six heures au bain-marie ; on entraîne l'excès d'aniline par un courant de vapeur d'eau, puis on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool. On peut remplacer l'aniline par ses dérivés substitués dans le groupe amidé.

Le produit de condensation ou o-p-diamidotolylphénylméthane avec les amines ou diamines aromatiques se fait dans le méthane qui lie les groupes aromatiques. On opère cette condensation en présence d'agents oxydants, et, comme dissolvant, on emploie l'aniline ou la métanitraniline qui sert à la fois d'agent d'oxydation et de dissolution. Le colorant ainsi obtenu est une méthylphosphine à groupe méthylé directement lié au noyau benzénique.

Exemple :

1°)	O-p-diamidotolylphénylméthane.	20 grammes	Chlorhydrate d'aniline	15 grammes
	Aniline	40 —	Nitrobenzine	40 —
	Perchlorure de fer	4 —		

sont chauffés à 160°-170° C. pendant 2 à 3 heures. On enlève l'excès d'aniline et de nitrobenzine par un courant de vapeur d'eau. Ensuite, on traite le résidu par un peu d'eau et d'acide chlorhydrique en autoclave à 150° pendant plusieurs heures. On traite enfin par la soude Solvay et l'on fait cristalliser sous forme d'azotate.

2°)	O-p-diamido tolylphénylméthane .	10 grammes	Chlorhydrate d'aniline.	9 grammes
	Métanitraniline	30 —	Chlorure ferrique	2 —

sont chauffés pendant deux ou trois heures à 200°.

Préparation de colorant de la série de la naphtaline et contenant de l'azote, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 265867. — 9 avril 1897. — 22 juillet 1897.)

Objet du brevet. — La tétraoxynaphtaline 1 : 2 : 5 : 8 obtenue par réduction de la naphtazarine peut se condenser avec des amines aromatiques en donnant des colorants importants dont les sulfos teignent la laine en bleu et bleu verdâtre.

Description. Exemple :

Tétraoxynaphtaline (1 : 2 : 5 : 8)	10 kilogrammes
Aniline	100 —
Chlorhydrate d'aniline	20 —

sont dissous et chauffés à 80°-120° C. jusqu'à production de la tétraoxynaphtaline. On traite par l'acide chlorhydrique dilué ; le produit intermédiaire se sépare ; on l'oxyde en le dissolvant dans l'aniline additionnée de soude alcoolique en excès, et l'on fait passer un courant d'air jusqu'à coloration bleu pur. On peut, sans isoler le colorant, oxyder directement la fonte. L'aniline peut être remplacée. Comme agent de dissolution par l'acide acétique glacial, l'alcool, etc., et comme agent de condensation employer l'acide acétique glacial, l'acide sulfurique, le chlorure de zinc ou l'acide borique, etc. On peut d'ailleurs opérer sans agent de condensation. L'oxydation se fait encore au moyen de bioxyde de manganèse et d'acide acétique ou sulfurique et à chaud à 100° C., en présence de l'air. La réaction peut se produire directement sur la naphtazarine que l'on réduit par le chlorure stanneux, la poudre de zinc, l'acide sulfureux, etc. La sulfoconjugaison du produit se fait à la température ordinaire en traitant 10 kilogrammes de la matière par 100 kilogrammes d'acide sulfurique concentré en agitant jusqu'à solubilité du produit dans l'eau.

Production de colorants bleus, par FARBENFABRIKEN, rep. par THIRION. — (Br. 266313. — 24 avril 1897. — 12 août 1897.)

Objet du brevet. — Colorants bleus solides aux alcalis, aux acides et à la lumière, obtenus en combinant les tiazos des acides périamidonaphtolsulfoniques avec les acides β_3 ou β_4 monosulfoniques de l'α_1 : α_3 amidonaphtol.

Description : Exemple. — Diazoter 31 k. 9 d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol β_2-β_3-naphtoldisulfonique avec 6 k. 9 de nitrite de sodium. Le diazo obtenu est séparé sous forme d'aiguilles jaunes qu'on met en pâte et introduit en agitant dans une solution de 25 kilogrammes d'acide α_1-amido-α_3-naphtol-β_4 sulfonique et 50 kilogrammes d'acétate de sodium dans 1500 litres d'eau. La matière colorante se sépare au bout de 24 heures ; on active la précipitation avec le chlorure de sodium.

Teint le coton en bleu verdâtre très pur.

Préparation de matières colorantes appartenant à la classe des méta-amidophénolphtaleines. Cert. d'add. au brevet pris le 21 octobre 1887, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 186697. — 1er février 1897. — 11 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des monobenzylrhodamines et rhodols consistant à condenser : 1° *a)* 1 molécule d'anhydride phtalique avec 1 molécule de benzylmétamidophénol alcoylé et 1 molécule d'un autre métamidophénol ou o-amido-p-crésol ou leurs dérivés. *b)* 1 molécule de produit de condensation de molécules égales d'anhydride phtalique et de benzylmétamidophénol alcoylé avec 1 molécule de métamidophénols, etc., nommés ci-dessus. *c)* 1 molécule du produit de condensation de molécules égales d'anhydride phtalique et d'un métamidophénol ou crésol dialcoylé avec 1 molécule de benzylmétamidophénol alcoylé. 2°) Transformation des rhodamines et rhodols ainsi obtenus en sulfos au moyen — *a)* de l'acide sulfurique concentré à chaud — *b)* de l'acide sulfurique fumant à froid. 3°) Transformation de la dibenzyldiéthyl ou méthyl rhodamine en un colorant soluble dans l'eau en traitant par l'acide sulfurique concentré à température élevée.

Description. — La condensation s'opère à 130-175° C. avec ou sans le concours d'un agent de condensation comme le bisulfate de potassium.

Cert. d'add. au brevet pris le 1er juillet 1893, par VIDAL, rep. par THIRION. — (Br. 231188. — 27 février 1897. — 10 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer en présence du soufre de la paraphénylènediamine et de l'hydroquinone à parties égales. Une partie du produit de la réaction est soluble dans les acides et teint les fibres textiles en noir intense.

L'autre, soluble dans les alcalis, teint en bleu terne.

Cert. d'add. au brevet pris le 3 décembre 1894, par FARBENFABRIKEN, rep. par THIRION. — (Br. 243315. — 22 avril 1897. — 9 août 1897.)

Ojet du brevet. — Remplacement de la quinizarine par l'amidooxyanthraquinone 1 : 4 obtenue en chauffant de la quinizarine avec de l'ammoniaque sous pression ou en condensant le paramidophénol avec l'anhydride phtalique ou en traitant la mononitroanthraquinone par du sesquioxyde de soufre. On obtient en condensant ces amidooxyanthraquinones avec les amines primaires des produits identiques à ceux de la quinizarine.

Description : Exemple. — 10 parties d'amidooxyanthraquinone 1 : 4, 8 parties de chlorure stanneux, 10 parties d'acide borique, 100 parties de paratoluidine sont traitées d'après le cert. d'add. du 11 mars 1896. On obtient ainsi le vert de quinizarine.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. WAHL.

Production d'une nouvelle matière colorante noire teignant sur mordants, ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. anglais 21437. — 28 septembre 1896. — 10 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Combinaison de 1 molécule d'acide picramique diazoté avec 1 molécule d'acide α_1-naphtylamine-β_3 sulfonique de Clève, ou d'acide α_1-naphtylamine-β_4-sulfonique ou d'un mélange des deux, rediazotation et combinaison avec 1 molécule de β-naphtol.

Description. — La matière colorante possède la constitution suivante :

AzO^2 — Az = Az — Az = Az — OH
AzO^2
SO^3H

Elle s'obtient ainsi : *Exemple* 22,1 k. du sel de sodium de l'acide picramique sont diazotés de la manière ordinaire, et la solution diazoïque est coulée dans une solution de 22,3 k. d'α_1-naphtylamine-β_3 sulfonique maintenue acide par de l'acide acétique. Le dérivé azoïque obtenu est rediazoté par HCl et 7 kilos de nitrite de soude et mélangé avec une solution alcaline de 14,4 k. de β-naphtol. La matière colorante se dépose sous forme de précipité bleu-vert ; on la presse et la sèche.

Elle teint la laine, en bain acide, en violet noir qui, par traitement aux sels de chrome est converti en un noir très foncé complètement solide au lavage et à la lumière.

(Ce brevet est le correspondant du brevet français 260056 du 28 sept. 1896.) Voir *Moniteur Scientifique*, sept. 1897, p. 197.

Production d'une matière colorante noire, LEOPOLD CASSELLA et Cie, Francfort s/Mein. — (Br. anglais 19831. — 8 septembre 1896. — 10 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Production d'une matière colorante noire en chauffant 1 partie en poids de méta-dinitrophénol avec 5 parties de sulfure alcalin et au moins 2 parties de soufre.

Description. — 25 parties de méta-dinitrophénol sont chauffées avec 125 parties de sulfure de sodium et 50 parties de soufre pendant une heure à 100° et la température élevée graduellement à 160° jusqu'à solidification, ce qui dure environ de 2 à 3 heures. La masse peut être pulvérisée directement ou bien sa solution neutralisée et le précipité filtré. La couleur peut être séchée ou bien conservée en pâte. Dans ce dernier cas il faut, pour teindre, dissoudre la couleur dans NaOH et ajouter du sulfure de sodium.

$$C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ AzO^2 & (2) \\ AzO^2 & (4) \end{cases}$$

Perfectionnements dans les matières colorantes, par HENRI RAYMOND VIDAL à Paris. — (Br. anglais 16449. — 24 juillet 1896. — 5 juin 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnements consistant dans la réaction du soufre, soit seul ou bien en présence de sulfure de sodium sur les diamidophénols, diamidonaphtols, ou les dinitrophénols ou dinitronaphtols.

Exemples. — En chauffant 3,2 k. de soufre avec 12,6 de diamidophénol 1 : 2 : 4 à 80-120° pendant 6 à 8 heures on obtient une masse soluble en bleu dans les sulfures alcalins, et qui teint le coton en noir.

On peut remplacer le diamidophénol 1 : 2 : 4 par le dinitrophénol correspondant, ou le mélange de dinitrophénols 1 : 2 : 4 et 1 : 2 : 6 que l'on obtient par initiation du phénol. Dans ce cas il est nécessaire de réduire d'abord le dinitrophénol par le sulfure de sodium et d'ajouter le soufre après.

Production de nouvelles matières colorantes, IVAN LEVINSTEIN et LEVINSTEIN LIMITED à Manchester. (Br. anglais 17064. — 1er août 1896. — 5 juin 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Production d'amidoacetnaphtalide sulfonique en chauffant l'acide naphtylène-diamine-monosulfonique $\alpha_1\alpha_2\beta_1$ sec avec de l'acide acétique glacial et un déshydratant.

2°) Diazotation de ce produit et combinaison avec les amines, phénols, etc., pour donner des colorants azoïques qui, par saponification du groupe acétyle et rediazotation, peuvent être convertis en colorants tétrazoïques.

Description. — L'acide naphtylènediamine monosulfonique $\alpha_1\alpha_2\beta_1$ du brevet anglais 2946 du 10 février 1896 traité par l'acide acétique glacial et un agent déshydratant tel que l'acétate de soude anhydre donne un dérivé monoacétylé qui a probablement la constitution :

[naphthalene ring: AzH^2 (top), $— SO^3H$ (side), $AzHCOCH^3$ (bottom)]

C'est ce composé qui forme la base des nouvelles matières colorantes. Il peut être diazoté et copulé avec des amines ou des phénols pour donner des colorants acétylamidoazoïques.

Ces matières colorantes peuvent être converties en deux séries de dérivés tétrazoïques :

$$C^{10}H^5 \begin{cases} \overset{\alpha_1}{—} Az = Az — R_1 \\ — SO^3H \\ \underset{\alpha_2}{—} Az = Az — R_2 \end{cases}$$

R_1 étant un phénol ou une amine non diazotable et R_2 un développateur quelconque ; ou bien :

$$C_{10}H_5 \begin{cases} \overset{\alpha_1}{—} Az = Az — R — Az = Az — R_1 \\ — SO^3H \\ \underset{\alpha_2}{—} Az = Az — R_1 \end{cases}$$

matières colorantes tétrazoïques dans laquelle R est un composé rediazotable et R_2 un développateur quelconque.

Exemple I. — Pour produire le colorant de formule générale :

$$C^{10}H^5 \begin{cases} — Az = Az — R_1 \\ — SO^3H \\ — Az = Az — R_2 \end{cases}$$

30,2 k. de $\alpha_1\alpha_2$ amidoacétonaphtalide β_1 sulfoné sont dissous dans 300 litres d'eau, refroidis avec de la glace et acidifiés par 24 kilogrammes d'HCl commercial, puis on diazote avec une solution de 7,2 k. de nitrite de soude. Le diazoïque se sépare en poudre jaunâtre. On le combine avec 35 kilogrammes d'acide β-naphtoldisulfonique R en solution alcaline. De la solution rouge foncé on précipite la matière colorante par du sel, on la presse, et pour saponifier on fait bouillir avec 500 litres de soude caustique à 10 % jusqu'à ce qu'un échantillon mélangé à l'acide acétique donne une coloration violet-rouge pure.

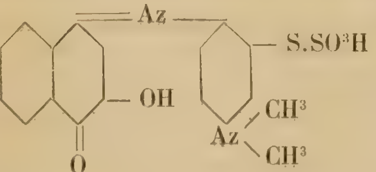
Cette matière colorante n'est cependant pas identique avec le colorant amidoazoïque obtenu en combinant le diazoïque de l'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_1 sulfonique avec l'acide β-naphtoldisulfonique R. écrit dans le brevet 2946 de 1896.

A la couleur obtenue comme il a été dit plus haut on ajoute un excès d'HCl et on diazote par addition de 7,2 k. de nitrite de soude, en ayant soin de maintenir la température basse. Après quelques heures la solution est devenue rouge foncé, on l'introduit dans une solution alcaline de 14,5 k. de β-naphtol en évitant un excès d'alcali caustique.

On obtient un colorant bleu foncé que l'on précipite.

Production de matières colorantes sur la fibre, Farbenfabriken, vormals Bayer et Cie, Elberfeld. — (Br. anglais 17591. — 8 août 1896. — 12 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de production sur fibre des laques au chrome des colorants connus sous le nom de « bleus brillants d'alizarine » et décrits dans les brevets 825[92], 4757[93], 6035[93] et 8093[93], qui consiste dans l'impression des acides oxyindophénolthiosulfoniques, ou de leurs dérivés, avec des sels de chrome possédant des propriétés alcalines, et vaporisage des pièces imprimées.



Le produit intermédiaire est converti sur fibre en laque de chrome de la matière colorante thiazinique.

Description.— Le procédé repose sur la transformation de ces thiodérivés en matières colorantes par chauffage avec les alcalis. Ces produits intermédiaires ont la constitution suivante:

Par exemple, on mélange molécules égales du sel de soude de l'acide diméthylaniline thiosulfonique et de $\alpha_1\beta_1$ naphtoquinone α_2 sulfonate de potasse. (Brevet 4757[43].)

Exemple. — Une solution de 3 parties du produit intermédiaire décrit dans 20 parties d'eau est mélangée avec 62 parties d'un épaississant d'amidon et de gomme adragante, on y ajoute 6 parties d'une solution d'acétate de chrome à 20° B. et 10 parties d'une solution d'hyposulfite à 25 %. On imprime avec cette pâte, vaporise sous pression, puis on traite de la manière connue. L'impression possède une nuance brillante d'indigo très solide.

Perfectionnements dans la production de matières colorantes rouges, Joh. Rud. Geigy et Cie à Bâle. — (Br. anglais 18720. — 24 août 1896. — 12 juin 1897.)

Repose sur le fait de la substitution du groupe sulfonique au groupe carbonyle dans la molécule des rhodamines.

Voir brevet allemand 90487. *Moniteur Scientifique*. sept. 1897, p. 140.)

Perfectionnements dans la production de colorants disazoïques primaires, Léopold Cassella et Cie, Francfort s/Mein. — (Br. anglais 17590. — 8 août 1896. — 12 juin 1897.)

Objet du brevet. — Combinaison de 1 molécule d'acide salicylique avec 2 molécules d'un diazoïque.

Description. — Il est reconnu que le phénol peut se combiner avec 2 molécules d'un diazoïque pour donner un colorant disazoïque.

On ne pouvait jusqu'ici obtenir que des monoazoïques en partant de ses dérivés ortho ou para substitués. Cependant, dans ce brevet, il est dit que l'acide salicylique peut se combiner avec 2 molécules de diazoïque.

Exemple. — 41 p. 6 du colorant obtenu de 2 p. 7 de diazonaphtaline sulfonique et d'acide salicylique sont mélangées avec 13 p. 8 de paranitraniline et la solution est maintenue alcaline par du carbonate de soude. La matière colorante se précipite et est filtrée, elle teint la laine chromée en brun.

Perfectionnements dans la préparation d'acides phtalique et sulfo-phtalique, Badische Anilin und Soda Fabrik. — Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 18221. — 17 août 1896. — 19 juin 1897.)

Identique au brevet allemand 91202. Voir *Moniteur Scientifique*, Sept. 1897, p. 143.

Manufacture et production de nouvelles couleurs appartenant à la série des oxyphénanthro-naphtazines et de nouveaux produits intermédiaires, Badische Anilin und Soda Fabrik, Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 15953. — 18 juillet 1896. — 19 juin 1897.)

Identique au brevet français 258395. Voir *Moniteur Scientifique*, Septembre 1897, p. 149.

Perfectionnements dans la production de colorants azoïques, J. R. Geigy et Cie, Bâle. — (Br. anglais 16582. — 27 juillet 1896. — 12 juin 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Production de colorants disazoïques symétriques par combinaison du tétrazo dérivé de la p-diamidoditolylamine ou de la p-diamidophényltolylamine avec 2 molécules d'un acide sulfuré.

2°) Production de colorants disazoïques mixtes en combinant les mêmes tétrazoïques avec deux molécules d'acides sulfonés différents.

3°) Production de colorants trisazoïques en combinant les produits intermédiaires diazotés de 1 molécule de base et 1 molécule d'acide sulfoné avec 2 molécules de métadiamine.

Description. — Jusqu'ici ces paradiamines n'avaient pas été employées pour former des matières colorantes azoïques.

On obtient ces paradiamines par réduction des indamines correspondantes.

La para diamidoditolylamine s'obtient par réduction au moyen de zinc et HCl de l'indamine obtenue en oxydant la paratoluylènediamine avec l'orthotoluidine.

Première partie. — Pour préparer les disazoïques symétriques, les composés suivants sont les mieux appropriés :

$\beta_1\alpha_4$ amido-naphtol β_3 sulfoné et ses dérivés alkylés ou phénylés.

$\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfoné.

$\beta_1\beta_2$ amidonaphtol β_3 sulfoné, etc.

Deuxième partie. — Pour la production de disazoïques mixtes, les composés ci-dessus peuvent être employés à côté de m-phénylènediamine, m-toluylènediamine, résorcine, m-amidophénol et dérivés, $\alpha_1\alpha$ dioxynaphtaline, $\beta_1\beta_2$ dioxynaphtaline, $\beta_1\beta_4$ dioxynaphtaline, $\alpha_1\alpha_3$ dioxynaphtaline, $\alpha_1\beta_3$ dioxynaphtaline, $\alpha_1\beta_4$ dioxynaphtaline etc.

La résorcine, le m-amidophénol et les autres dioxynaphtalines et amidonaphtols donnent des colorants de bleu-noir à bleu-indigo.

Troisième partie. — Les dérivés trisazoïques sont obtenus en diazotant les produits intermédiaires obtenus avec 1 molécule de p-diamidoditolylamine ou p-diamidophényltolylamine avec 1 molécule de $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol β^2 sulfonique, $\beta_1\alpha_3$ amidonaphtol β_4 sulfonique, $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique, puis combinant le tétrazodérivé, soit avec 2 molécules de métadiamine, soit avec 1 molécule des acides sulfonés indiqués dans la première partie et ensuite avec 1 molécule de métadiamine.

Manufacture et production de nouvelles matières colorantes, Ivan Levinstein et Levinstein Manchester. — (Br. anglais 17065. — 1er août 1896. — 12 juin 1897.)

Objet du brevet. — Production de nouvelles matières colorantes en partant des colorants amido-azoïques obtenus en combinant le diazoïque de l'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_1 sulfonique avec des amines, amidonaphtols, ou leurs acides sulfoniques diazotables, puis diazotation ou tétrazotation du produit intermédiaire et combinaison du diazo ou tétrazodérivé avec des phénols, amines etc.

Les matières colorantes ainsi obtenues teignent les fibres animales ou végétales en noir foncé.

Exemple. — 25 kilos de l'acide amidodiazonaphtalinesulfonique (provenant de 23,8 kilos de l'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_1 sulfonique comme il est dit dans le brevet 2946[96]) sont ajoutés graduellement à une solution alcaline de 25 kilos d'acide amidonaphtolsulfonique γ, la température étant 20-25° C. La couleur est précipitée par NaCl, et pressée. Elle teint la laine en bain acide en violet-noir.

53,2 kilos de cette matière colorante sont dissous dans environ 600 litres d'eau, la solution refroidie avec de la glace et acidifiée avec 72 kilos d'HCl à 18° B. puis on diazote avec une solution de 7,2 kilos de nitrite de soude. La température étant 8-10° C.. Après quelques heures on fait couler dans une solution aqueuse de 12,5 kilos de métatoluylènediamine.

L'excès d'acide minéral est neutralisé par de l'acétate de soude, et, quand la combinaison est complète on rend alcalin ; la matière colorante est précipitée par le sel. Elle teint en noir les fibres animales et végétales.

Procédé perfectionné du mordançage de la laine et d'autres fibres animales, C. H. Bœhringer et fils Mederingelheim s/Rhin. — (Br. anglais 18896. — 26 août 1896. — 3 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'acide lactique ou d'un lactate tel que le lactate de potassium simultanément avec un bichromate tel que le bichromate de potassium et un acide fort tel que l'acide sulfurique.

Description. — Le mordançage de la laine par les chromates et l'acide lactique à la place d'acides tartrique ou oxalique est connu depuis longtemps, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants jusqu'ici. Par cette nouvelle méthode les résultats suivants sont atteints : le bain est complètement épuisé, (tout le chrome étant précipité), et la laine mordancée a une teinte vert clair. Jusqu'ici l'on avait toujours cru que l'acide lactique agissait de la même manière que les acides qu'il devait remplacer ; or, il n'en est rien : l'acide lactique agit d'une manière toute différente. L'acide lactique est bien plus facilement attaqué par l'oxyde de chrome que les autres agents, et le procédé d'oxydation peut facilement être conduit de façon à décomposer l'acide lactique en aldéhyde et acide carbonique pendant que tout le chrome se trouve réduit à l'état d'oxyde et précipité sur la fibre.

Exemple. — 100 kilos de laine nettoyée comme d'habitude et préalablement rendue humide sont traités pendant 1/2 heure à 72° C. dans un bain de 2 000 litres d'eau contenant :

2,65 kilos d'acide lactique à 50 °/₀,
1,35 kilo bichromate de potasse,
0,90 kilo acide sulfurique.

On chauffe lentement jusqu'à ébullition que l'on maintient pendant 1/2 heure.

Il vaut mieux employer la quantité équivalente d'un sel de l'acide.

La laine, d'abord jaune, devient verdâtre et le bain incolore.

Ce résultat n'est cependant atteint que lorsque ces proportions sont observées. Un excès d'acide, ou de bichromate donne de mauvais résultats.

Mordant pour fibres végétales, C. H. Bœhringer et fils Mederingelheim s/Rhin. — (Br. anglais 22522. — 10 octobre 1896. — 10 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Production d'un lactate d'antimoine et de calcium et son emploi pour mordancer les fibres végétales conjointement avec le tannin.

Description. — L'examen des composés d'acide lactique et d'antimoine a montré que le lactate d'antimoine n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'acide. Ceci le rend impropre au mordançage des fibres précédemment mordancées au tannin, car en solution acide le tannin ne fixe que très peu de l'oxyde d'antimoine. Les sels doubles de lactate d'antimoine et de lactates alcalins ou alcalino-terreux sont plus efficaces.

Voici comment on les prépare : Une molécule d'oxyde d'antimoine est mise à digérer avec 2 molécules de lactate acide de chaux. L'oxyde se dissout, et, par évaporation, on obtient une substance blanche cristalline très hygroscopique. On l'emploie en solution.

Pour produire sur 100 kilos de coton préalablement traité au tannin à 5 °/₀ un mordant aussi puissant que celui obtenu avec 2,5 kilos d'émétique contenant 43 °/₀ d'oxyde d'antimoine, on peut employer 2,5 litres d'une solution de lactate antimonio-calcique contenant 120 grammes d'oxyde au litre. Le bain est complètement épuisé.

Manufacture de nouveaux colorants monoazoïques violets pour laine virant au brun par traitement au chrome, Meister, Lucius et Brüning à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 23175. — 19 octobre 1896. — 31 juillet 1897.)

Brevet identique au brevet français 260555 de la Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline. (Voir *Moniteur Scientifique*, sept. 1897, pq. 153.)

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

MÉTALLURGIE. — METAUX

Procédé de préparation de ferro-manganèse ou de cuivre-manganèse au moyen de minerais de fer ou de cuivre sulfurés Carl Schwarz et Ds A. Weishut, à Vienne. — (Br. allemand Sch., 12046. — 9 novembre 1896. — 5 août 1897)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du ferro-manganèse ou du cuivre-manganèse au moyen des minerais de fer ou de cuivre sulfurés, consistant à extraire une partie du soufre par distillation ou grillage, à décomposer le produit par l'acide chlorhydrique pour dégager le reste du soufre sous forme d'acide sulfhydrique ; le chlorure de fer ou de cuivre ainsi obtenu est mélangé aux lessives de chlorure de manganèse provenant de la préparation du chlore ; le mélange est saturé par de la chaux ou de la craie, et les oxydes obtenus sont recueillis sur filtre, lavés, séchés et finalement réduits par le charbon.

Description. — Le procédé consiste à former, par précipitation au moyen de chaux ou de craie, de terre alcaline caustique ou carbonatée, un mélange d'oxydes au moyen de lessives mixtes, de chlorure de fer ou de cuivre et de chlorure de manganèse obtenus dans les conditions les plus économiques. Ce mélange d'oxydes est ensuite réduit par les procédés habituels, au moyen du charbon.

Procédé de préparation des métaux ou demi-métaux et de leurs alliages, Th. Goldschmidt, à Essen s/Ruhr. — (Br allemand D., n° 6803. — 12 mars 1895. — 4 octobre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de métaux, de métalloïdes ou de leurs alliages, consistant à réduire leurs combinaisons oxydées ou sulfurées au moyen d'aluminium ou d'aluminium mélangé de magnésium, caractérisé par cette particularité que non pas l'ensemble du mélange mais seulement une faible proportion de la charge est portée à la température de réaction. Dès que celle-ci s'établit, comme elle est exothermique (le texte dit, par erreur, sans doute, endothermique), elle se propage dans le reste de la masse sans nécessiter un apport de chaleur extérieure ;

2° Mode d'application du procédé du § 1, consistant à n'introduire dans l'appareil de réduction qu'une faible proportion du mélange à réduire, à chauffer jusqu'à réaction, et ajouter, dès que celle-ci se produit, le reste de la charge, éventuellement formé en briquettes.

3°) Mode d'application du procédé du § 1, consistant à charger d'un seul coup dans le réducteur toute la masse à traiter dont on porte un seul point à la température où se déclare la réaction. Comme précédemment, la chaleur dégagée suffit ensuite pour propager la réduction à toute la charge.

4°) Procédé de réduction du mélange spécifié aux §§ 1 à 3, consistant à porter dans un récipient séparé une partie de la masse à réduire (mélange d'oxyde avec de l'aluminium métallique ou de l'aluminium additionné de magnésium à la température de réaction. Durant que celle-ci se poursuit avec un grand dégagement de chaleur, on amène le contenu de l'appareil de mise en train au contact du reste du mélange qui prend feu à son tour.

Traitement électrolytique d'alliages contenant, à côté d'argent et de plomb, du zinc ou autres métaux. Addition au brevet 92022. — Dr R. Rœsel, à Darmstadt. — (Br. allemand, 10721. — 20 novembre 1896. — 19 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement d'alliages contenant, à côté de plomb et d'argent, d'autres métaux, comme le zinc, par exemple, consistant à soumettre ces alliages au traitement décrit dans le brevet n° 92022 en se servant comme électrolyte d'un acide capable de dissoudre, en même temps que l'argent et le plomb, les autres métaux contenus dans l'alliage.

Description. — Soit un alliage plomb-argent-zinc Comme il s'agit ici de déposer à la cathode, en même temps que le plomb, l'autre métal commun, le zinc, on emploie comme électrolyte la solution de l'alliage dans l'acide nitrique c'est-à-dire le mélange des nitrates. L'argent de l'alliage s'isole de la façon indiquée au brevet n° 92022.

Procédé de préparation électrolytique du ferrochrome, du ferro-aluminium et d'autres alliages semblables, par J. Heibling, à Grenoble. — (Br. anglais, n° 18487, du 3 octobre 1895.)

Ce brevet est la reproduction du brevet allemand H., n° 16280 et du brevet francais n° 248699, pages 66 et 80 des brevets du *Monit. Scient.* pour 1896.)

Procédé pour préparer des alliages de cuivre et de fer. A. F. V. Baron, à Paris. — (Brevet américain, n° 577182, du 16 février 1897 (*Chem. Ztg.*).

Pour obtenir des alliages homogènes de cuivre et de fer, on chauffe le cuivre au rouge cerise ou rouge vif. On y incorpore une quantité convenable d'un mélange de résine et d'un oxalate ou d'un sel organique analogue fournissant, par destruction pyrogénée, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau, et l'on ajoute finalement la proportion de fer que l'on veut allier.

Perfectionnement à la préparation de l'acier. Alfred E. Hunt, à Pittsbourg (États-Unis). — (Br. américain, n° 580131, du 6 avril 1897.)

Le perfectionnement consiste, après fusion et affinage de l'acier, à introduire dans le bain une petite proportion d'un alliage d'aluminium et d'un métal plus électropositif, comme le magnésium, par exemple. On obtient ainsi des aciers très homogènes et doués de propriétés utiles que n'offre qu'à un moindre degré le métal non traité.

Nouvel alliage pour tuyauterie d'eau ou de gaz, robinetterie, etc. J. P. Fullerton et A. B. King-Church, à Chelsea-Middlesex. — (Br anglais, n° 2858, du 7 février 1896.)

L'alliage spécialement destiné à la robinetterie et à la tuyauterie des canalisations d'eau ou de gaz se compose de :

Plomb pauvre	91 parties	Bismuth	1 partie
Cuivre	1 »	Antimoine	7 »

C'est une sorte de plomb dur, d'une meilleure résistance que le plomb antimonié habituel, facile à travailler, plier, souder, etc. Pour le préparer, on fond une partie du plomb et y ajoute le cuivre, de préférence à l'état de tournure ou de limaille. On fond d'autre part l'antimoine, et verse le premier alliage dans ce métal ; on ajoute ensuite le reste du plomb, puis le bismuth.

Transformation de la fonte en fer malléable. H. M. Howe, à Boston (Mass.) États-Unis. — (Br. américain, 584781, du 20 février 1895 (?) (*Chem. Ztg.*).

On fond, un mélange de fonte de fer et de ferro-silicium carbure le métal au moyen de charbon ou de substances organiques, et ajoute, à température convenable, des riblons de fer.

On comprend que l'office de brevets de New-York ait hésité depuis 1895 à accorder un brevet à semblable invention. On comprend moins qu'il ait fini par s'y décider tout de même, a moins — ce qui est plus probable — que les spécifications du brevet n'aient été mal interprétées dans la notice allemande. C'est à cette conclusion qu'on est amené en se rappelant l'autorité incontestable dont jouit, en matière de sidérurgie, l'auteur du présent brevet.

Procédé de réduction des minerais de fer pour la production de la fonte ou de l'acier et d'autres minerais comme les oxydes de nickel. E. J. M. Servais, à Luxembourg, et P. Gredt, à Esch. — (Br. anglais, n° 2997, du 10 février 1896.) (*ibid*).

Les minerais de fer, acier (?), nickel ou autres métaux sont mélangés d'agents réducteurs comme les pétroles, graisses, résines ou autres analogues et fondus dans un four approprié. On peut aussi introduire le mélange de minerai et de réducteur dans le bain de métal fondu provenant d'une précédente opération. Pour empêcher l'oxydation du fer spongieux, on dirige dans l'appareil un courant de gaz ammoniac, ou bien on ajoute à la charge du carbonate d'ammonium ou un autre sel ammoniacal mélangé de chaux. On peut aussi maintenir à la surface du bain fondu une épaisseur de scorie suffisante pour empêcher le contact de l'air.

Extraction des métaux de minerais réfractaires. J. S. Wallace, à Belfast, et J. Castell-Evans, à Hornsey-Middlesex. — (Br. anglais, n° 2931, du 8 février 1896.) (*ibid*).

Le procédé est applicable aux minerais réfractaires de zinc, plomb, argent, cadmium, etc. Il consiste à soumettre le mélange de minerai et de réducteur, charbon ou autre, à l'action d'une température suffisante pour réduire et fondre le plomb qui se charge des métaux précieux. On élève ensuite la température pour réduire et volatiliser le zinc qu'on recueille dans des chambres de condensation sous forme d'oxyde. Lorsque le minerai est arsénifère, on lui fait subir, avant réduction, un grillage.

Nouveaux alliages. J. C. Bull, à Erith-Kent. — (Br. anglais, n° 4899, du 4 mars 1896.)

Pour rendre le bronze forgeable au rouge, on y ajoute une petite quantité de mercure. A cet effet, on produit d'abord un amalgame d'étain que l'on ajoute à la fin de la fusion au cuivre ou à l'alliage cuivre étain. Il est avantageux d'employer les métaux aussi purs que possible, et notamment le cuivre sous forme de cuivre électrolytique.

Procédé pour souder l'aluminium et les alliages d'aluminium. F. F. Barnes et F. Campbell, à Londres. — (Br. anglais, 4667, du 2 mars 1896 (*ibid*).

La soudure employée est, soit le zinc seul, soit un alliage constitué en majeure partie de zinc auquel on peut ajouter de l'aluminium et une petite quantité d'un autre métal comme le cuivre, l'argent ou le cadmium.

Procédé pour lingoter l'acier. N. Mac Connel, à Munhall. — (Br. américain, 587105, du 27 juillet 1895 (*ibid*).

Les lingotières dans lesquelles on reçoit la coulée d'acier sont saupoudrées avec une petite quantité de limaille d'aluminium.

Traitement de minerais aurifères et argentifères. J. H. Burfeind, à Salt-Lake-City (Utah). — (Br. américain, n° 587179, du 27 juillet 1897.) (*ibid*).

Le précipité de sulfures obtenus dans l'extraction des minerais aurifères par le cyanure, est traité avant fusion par de l'acide sulfureux.

Extraction de l'or de ses minerais. W. Majert, à Falkenberg. — (Br. américain, 587079, du 27 juillet 1897.)

Le minerai très finement broyé est traité par une solution d'acide hypobromeux en présence d'une quantité équivalente de carbonate alcalin, c'est-à-dire, en fin de compte, par un hypobromite alcalin. Cette liqueur dissout l'or que l'on déplace ensuite par un autre métal. L'acide hypobromeux est régénéré par addition de chlore à la liqueur débarrassée de métal précieux.

Traitement de minerais sulfurés. B. Mohr, à Londres. — (Br. américain, n° 588076, du 10 août 1897.)

Le sulfure finement pulvérisé est fondu avec un bisulfate alcalin, bisulfate de sodium ou de potassium. Le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage est recueilli et utilisé suivant les circonstances. Par lixiviation, on obtient une solution contenant le zinc à l'état de sulfate, convenable pour l'extraction électrolytique de ce métal.

Les autres métaux se trouvent dans le résidu de l'extraction d'où ils peuvent être isolés par des procédés connus.

Procédé pour durcir le cuivre. J. Reuter, à Fullerton (États-Unis). — (Br. americain, n° 587861, du 10 août 1897.)

Le procédé est analogue à celui qu'on emploie pour aciérer le fer par cementation. La pièce de cuivre à durcir est noyée dans une couverte composée principalement de verdet ou d'oxyde de cuivre malaxé avec de l'acide acétique. On soumet le tout à l'action d'une température assez élevée, insuffisante pourtant pour fondre le cuivre et trempe la pièce encore rouge dans de l'eau froide.

Traitement de sulfures métalliques par voie humide et par électrolyse. A. V. Siemens, à Berlin. — (Br. anglais, n° 7123, du 1er avril 1896.)

Dans un appareil à extraction, on traite les sulfures métalliques, notamment les sulfures de mercure, d'antimoine ou d'arsenic par un sulfhydrate alcalino-terreux, sulfhydrate de calcium, baryum, strontium ou magnésium, ou par un sulfure alcalino-terreux. Il se forme des sulfures doubles ou des thiosels solubles.

Les dissolutions obtenues sont électrolysées sans emploi d'aucun diaphragme. Au pôle négatif il se dégage un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. L'antimoine, l'arsenic ou le mercure sont mis en liberté. L'oxygène formé à l'anode brûle une partie de l'hydrogène sulfuré et forme du sulfure insoluble, dans le cas où l'on opère avec le sulfhydrate de calcium. En traitant celui-ci par le gaz carbonique, on le dédouble suivant l'équation :

$$3CaS^2 + 3CO^2 + 3H^2O = 3CaCO^3 + 3H^2S + 3S$$

On peut se demander pourquoi l'équation, dont tous les termes sont divisibles par 3, n'est pas écrite simplement :

$$CaS^2 + CO^2 + H^2O = CaCO^3 + H^2S + S.$$

Le mélange de soufre et de carbonate de calcium est chauffé à l'abri de l'air pour fournir du soufre et ensuite du gaz carbonique, etc.

L'application de ce procédé au sulfure de mercure exige la présence d'un excès d'hydrate alcalino-terreux dans le bain (?).

Procédé de préparation de silicium et d'alliages de silicium. Guillaume de Chalmot, à Leaksville (Etats-Unis). — (Br. américain, n° 589415, du 7 septembre 1897.)

Un mélange de métal (le brevet ne dit pas lequel) d'une substance siliciée et de charbon est soumis à la chaleur de l'arc voltaïque au four électrique jusqu'à ce que le charbon ait été consommé pour la réduction de l'acide silicique. Il se forme une sorte d'alliage, un siliciure métallique à excès de silicium. En reprenant cet alliage par un agent qui attaque et dissout le siliciure, on obtient du silicium cristallisé.

PRODUITS CHIMIQUES

Prcédé de préparation des alcalis caustiques ou carbonatés au moyen de leurs sels. H. R. Angel, à Londres. — (Br. anglais, n° 335, du 6 janvier 1896.)

Dans un four à coupole ou dans un fourneau à creuset, on chauffe à haute température du sulfate, bisulfate, sulfure ou carbonate alcalin avec du fer métallique, du ferrite de sodium, un mélange d'oxyde de fer et de charbon, et de la blende, préalablement grillée ou non. Si l'on emploie le minerai sulfuré, la scorie qui se forme contient l'alcali partiellement sous forme de sulfure ; si l'on opère au contraire avec des minerais oxydés, bien grillés, l'alcali passe tout entier à l'état de carbonate ou d'alcali caustique. On l'extrait de la scorie par lixiviation à l'oau froide.

Perfectionnement dans l'électrolyse du chlorure de sodium. E. A. Le Sueur, à Ottawa (Canada). — (Br. américain, n° 583330, du 25 mai 1897.)

L'auteur électrolyse le sel marin en vue de la production du chlore seulement. Dans la cellule négative où vient s'amasser par diffusion de l'alcali libre, on neutralise celui-ci au fur et à mesure par addition d'acide chlorhydrique, de manière à conserver le rendement électrique constant durant toute l'opération.

Procédé de préparation de combinaisons doubles, facilement solubles et stables, d'acétate d'aluminium et d'acétate de magnésium. J. H. Jul. Athenstaedt, à Brême. — (Br. allemand A., 5044. — 24 décembre 1896. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acétates doubles d'aluminium et de métaux alcalins, bien solubles à l'eau et stables, consistant à mélanger des solutions d'acétate d'aluminium basiques de la formule : $(CH^3COO)^4(OH)^2Al^2$ avec une quantité équivalente d'acétate alcalin (sodium, potassium ou ammonium).

Description. — Des solutions contenant 25 % environ du sel basique :

$$Al^2 \left\{ \begin{matrix} (CH^3.CO^2)^4 \\ (OH)^2 \end{matrix} \right.$$

sont mélangées avec des doses équivalentes d'acétate alcalin, également dissous. Il se forme des sels doubles assez stables pour que leur solution puisse être concentrée sans décomposition et fournir des cristaux que l'on recueille sur filtre, sèche à température modérée et pulvérise. Ces produits se dissolvent facilement et sans décomposition dans l'eau froide ou chaude. Le sel le plus intéressant a pour formule : $Al^2Na(OH^2)(CH^3CO^2)^5$. Il s'obtient suivant la réaction :

$$Al^2 \left\{ \begin{matrix} (CH^3.CO^2)^4 \\ (OH)^2 \end{matrix} \right. + Na.CH^3.CO^2 = \begin{matrix} Al^2 \\ Na \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ (CH^3.CO^2)^3 \end{matrix} \right.$$

Procédé de préparation de fluorures. W. Mills, à Londres. — (Br. allemand M., 13112. — 6 août 1896. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de fluorures ou de fluorures doubles par l'action du fluorure d'aluminium sur des sels métalliques uniques ou mélangés.

On peut procéder :

a) En faisant agir le fluorure d'ammonium en nature ou en solution aqueuse sur les chlorures ou sulfates des métaux :

Aluminium	Cuivre
Baryum	Magnésium
Chrome	Manganèse
Potassium	Sodium
Strontium	Zinc

b) En traitant les solutions de ces sels, additionnées au préalable de la proportion équivalente d'ammoniaque, par l'acide fluorhydrique.

c) Ou inversement, en ajoutant de l'ammoniaque aux solutions de sels métalliques additionnées d'acide fluorhydrique.

Procédé de préparation de l'hydrogène. G. Schimming, à Charlottenburg, près Berlin. — (Br. allemand Sch., 11643. — 3 juin 1896. — 5 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'hydrogène par l'action de la vapeur d'eau sur le fer chauffé au rouge et régénération du fer métallique par réduction au moyen de gaz d'eau (gaz de générateur) réchauffé au préalable au moyen des gaz chauds sortant de l'appareil à réaction.

Description. — Comme il est invraisemblable, quoique vrai peut-être, que l'auteur ait entendu breveter la préparation de l'hydrogène par l'action du fer chauffé au rouge sur la vapeur d'eau, la nouveauté (?) de son invention réside dans le réchauffage préalable des gaz au moyen de la chaleur entraînée par les produits sortant de l'appareil. L'hydrogène produit dans une cornue sert à réchauffer les gaz réducteurs envoyés dans une cornue voisine épuisée pour revivifier le fer, et rendre le procédé intermittent sans obligation de décharge des appareils.

Procédé de préparation de l'hydrogène. G. Schimming, à Charlottenburg, près Berlin. — (Br. allemand Sch., 12553. — 3 juin 1896. — 5 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé de préparation de l'hydrogène par oxydation et réduction alternatives du fer métallique, consistant à entretenir dans les appareils une température à peu près égale, favorable à la réaction d'oxydation et à la réaction inverse, consistant à brûler une partie du gaz des générateurs à l'entrée des cornues contenant de l'oxyde de fer, de manière que la réduction n'occasionne pas, du fait même de la réaction, un dégagement de chaleur suffisant pour fondre le métal.

Description. — Pour réchauffer le gaz de générateur qui sert à revivifier le fer métallique aux dépens de l'oxyde formé dans la première phase de la réaction, et en même temps empêcher que cette réaction par des gaz réducteurs trop concentrés ne développe localement une température capable de fondre le fer régénéré et de diminuer ainsi la surface active et le rendement des appareils, on brûle une partie de ce gaz des générateurs en y mélangeant une quantité convenablement réglée d'air, à l'entrée même des cornues contenant l'oxyde à réduire.

Dans le même but, il est d'ailleurs avantageux de diluer l'oxyde de fer ou le fer métallique de la charge initiale au moyen d'une substance réfractaire et chimiquement indifférente. Les conditions peuvent être réglées de telle sorte qu'il devient possible de produire de l'hydrogène et de revivifier les cornues épuisées sans apport de chaleur extérieure autre que celle produite par la combustion d'une certaine proportion de gaz de générateur.

Procédé de préparation d'acide cyanhydrique. Salzbergwerk, Neustassfurt. — (Br. allemand S., n° 10137. — 24 février 1897. — 8 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide cyanhydrique au moyen d'un mélange de carbonate et de cyanure alcalin contenant de l'acide carbonique combiné (bicarbonate), consistant à chauffer à l'ébullition une lessive contenant des proportions équimoléculaires de cyanure alcalin et de bicarbonate de potassium, de sodium ou de carbonate potassico-magnésien.

Description. — Les auteurs ont constaté que l'acide cyanhydrique peut être déplacé de ses sels alcalins par l'acide carbonique combiné, employé sous forme de bicarbonate alcalin ou sous une forme analogue.

On a, par exemple, avec le bicarbonate et le cyanure de potassium :

$$KHCO^3 + KCy = K^2CO^3 + HCy.$$

La réaction se produit déjà partiellement à froid, mais reste limitée par la réaction inverse. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, on déplace l'acide cyanhydrique dans un grand état de pureté.

Procédé de préparation de l'acide sulfurique. Fritz Blau, à Vienne. — (Br. allemand B., n° 20047. — 15 décembre 1896. — 8 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé dé préparation de l'acide sulfurique consistant à pulvériser dans les chambres de plomb de l'acide sulfurique et plus spécialement de l'acide froid dans la partie antérieure de l'appareil où pénètrent des gaz chauds, et de l'acide chaud dans les compartiments extrêmes où les gaz sont déjà refroidis. On augmente par ce procédé la surface utile de condensation offerte aux gaz, on obtient leur mélange plus intime et on arrive à régulariser et à mieux égaliser la température dans tout le système des chambres.

Description. — En pulvérisant de l'acide sulfurique froid dans le premier compartiment où pénètrent les gaz de combustion de la pyrite en même temps que les agents d'oxydation, on obtient un mélange

plus intime des réactifs ; on abaisse la température et arrive à la régler de telle sorte que, même avec un afflux rapide des gaz, la chaleur n'atteint jamais le point où il se forme des oxydes d'azote inférieurs, non réoxydables, occasionnant des pertes de composés nitriques.

L'afflux d'acide chaud dans la partie terminale froide du système exerce une action favorable en activant la réaction et la formation de l'acide sulfurique. Le concours de ces deux avantages augmente sensiblement le rendement d'un appareil pour un cube de chambre donné.

Procédé de préparation d'acide borique et de borax. Dr RICKMANN V. RAPPE, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand R., 11096. — 30 avril 1897. — 15 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de borax et d'acide borique en partant de matières premières boratées calcaires au moyen de l'acide fluosilicique ou de ses sels ou du fluorure de silicium.

Description. — Dans un appareil approprié, on traite le minerai boraté (hayésite) finement pulvérisé par le fluorure de silicium. Du produit de la réaction on extrait, par lixiviation, l'acide borique ou le polyborate. Si l'on opère avec l'acide hydrofluosilicique, on imprègne le minerai en poudre avec la proportion voulue de cet acide convenablement concentré et l'on chauffe le tout jusqu'à parfait déplacement de l'acide borique.

On peut enfin mélanger le borate de chaux avec du fluosilicate de sodium, et cuire pendant longtemps la masse avec de l'eau, ou bien la calciner au préalable et extraire ensuite le borate alcalin à l'eau bouillante.

Procédé de préparation de combinaisons cyanées. H. R. VIDAL, à Paris. — (Br. allemand V., 2868. — 14 avril 1897. — 22 juillet 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation de cyanates par l'action du phospham sur les carbonates alcalins, à température élevée ;

2°) Modification au procédé du § 1 consistant à ajouter aux réactifs précédents du charbon ou du fer pour obtenir du cyanure ou du ferrocyanure ;

3°) Modification au procédé du § 1 consistant à ajouter aux réactifs indiqués du charbon et du soufre pour former un sulfocyanure ;

4°) Modification au procédé du § 1 consistant à remplacer, dans la charge, le carbonate alcalin par de l'oxalate neutre ou acide, pour donner naissance à du cyanogène ou à de l'acide cyanhydrique qui se dégagent.

On chauffe au rouge, jusqu'à complète élimination du phosphore, un mélange de :

Phospham	6 kil.
Carbonate de potassium	19 »

On épuise la masse à l'eau ou à l'alcool qui dissout le cyanate formé et laisse un phosphate peu soluble.

La réaction peut être exprimée par l'équation :

$$PAz^2H = 2CO^3K^2 = PO^4K^2H + 2CAzOK.$$

Si l'on ajoute à la charge précédente du charbon, dans la proportion :

Phospham	6 kil.
Carbonate de potassium	19 »
Charbon pulvérisé	1 » 1/2

c'est du cyanure qui prend naissance.

En remplaçant le charbon par du fer (0,800 kil.), on obtient du ferrocyanure. Il faut pour cette préparation régler exactement la température pour ne pas dépasser le rouge cerise.

Enfin, en chauffant un mélange de ;

Phospham	6 kil.	Charbon pulvérisé	1 kil.
Carbonate de potassium	19 »	Soufre	4 »

il se forme du sulfocyanate que l'on extrait à l'eau bouillante et purifie par les moyens connus.

On peut, en chauffant le phospham avec de l'oxalate d'ammoniaque à la température du rouge sombre, obtenir du cyanogène, en vertu de l'équation :

$$PAz^2H + C^2O^4K^2 = PO^4K^2H + C^2Az^2.$$

En remplaçant l'oxalate neutre par l'oxalate acide il se forme en même temps de l'acide cyanhydrique.

Procédé de préparation de combinaisons azotées. Dr R. NITHACK, à Nordhausen. — (Br. allemand N., n° 3826. — 17 juillet 1896. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation électrolytique de composés azotés, notamment d'ammoniaque et de nitrate ammoniacal au moyen de l'azote atmosphérique consistant à électrolyser de l'eau saturée de gaz azoté sous pression, éventuellement en ajoutant de l'ammoniaque à l'électrolyte de la cellule positive.

Description. — De l'eau saturée d'azote sous une très haute pression est soumise à l'action du courant. L'azote combiné est remplacé au fur et à mesure par de nouveau gaz comprimé à la même tension. Pour utiliser la réaction oxydante de la cellule positive, on y envoie de l'ammoniaque qui s'oxyde partiellement et fournit de l'acide nitrique, conséquemment du nitrate d'ammonium.

Procédé de préparation du borax. CH. MASSON, GEMBLOUX et CH. TILLIÈRE, à Bruxelles et Namur. (Br. allemand M., n° 13886. — 29 mars 1897. — 26 août 1897.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de préparation du borax consistant à employer, pour faciliter la récupération de la base qui s'unit à l'acide carbonique, du carbonate ou bicarbonate d'ammonium au lieu des sels sodiques correspondants.

2°) Emploi du biborate d'ammonium préparé suivant le § 1 pour former du borax au moyen du sulfate ou du chlorure d'ammonium, cette voie permettant d'amener directement la soude de ces sels à l'état de borate sans passer par le carbonate alcalin.

Description. — Le texte allemand est si peu compréhensible que nous croyons inutile d'en faire le compte rendu.

Procédé de préparation de combinaisons cyanées. Addition au brevet n° 88363 (C., n° 5531) (1). Dr A. Frank, à Charlottenburg, et Dr N. Caro, à Berlin. — (Br. allemand C., n° 6085. — 31 décembre 1895. — 30 août 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé de préparation des cyanures au moyen des carbures métalliques décrit dans le brevet n° 88363, consistant à employer, au lieu de vapeur d'eau, des oxydes, hydrates d'oxydes, carbonates, sulfates ou autres sels analogues pour amorcer la réaction.

Description. — L'azote réagit avec les carbures métalliques dans les conditions décrites au précédent brevet pour fournir des cyanures. Nous avons d'abord employé la vapeur d'eau pour déterminer cette réaction ; mais nous avons constaté depuis que certains sels l'amorcent de la même façon, même lorsqu'ils sont mélangés en petite proportion au carbure. Tels sont les oxydes, hydrates d'oxydes, carbonates, sulfates métalliques.

Procédé de préparation électrolytique des hydroxydes alcalino-terreux. H. et W. Pataky, à Berlin. — (Br. allemand P., 8666. — 23 janvier 1897. — 6 septembre 1897.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de préparation des hydroxydes alcalino-terreux consistant à composer un électrolyte contenant une proportion d'un sel ferreux telle que l'hydroxyde alcalino-terreux se dépose à la cathode en même temps que du fer métallique, formant avec ce dernier une masse assez cohérente pour qu'on puisse l'extraire du bain sans être obligé d'interrompre le courant.

2°) Procédé pour séparer l'hydrate de strontiane de l'hydrate de chaux obtenu en même temps par la méthode du § 1 consistant à extraire le mélange à l'eau bouillante qui dissout le premier hydrate et laisse l'hydrate de calcium peu soluble.

Description. — L'appareil comporte une cathode rotative dont une partie plonge dans l'électrolyte. Celui-ci est monté avec le sel de strontiane dont on veut extraire l'hydrate et avec un sel de fer. Il se dépose une éponge métallique englobant l'hydrate alcalino-terreux et formant avec lui une masse assez cohérente pour être entraînée par le support tournant et amené sous les brosses qui le détachent. Le travail est continu.

Naturellement le bain est alimenté de ses constituants de façon à conserver une composition à peu près constante.

Le mélange de fer métallique et d'hydrate de strontiane contenant plus ou moins d'hydrate de chaux est extrait à l'eau bouillante qui laisse ce dernier hydrate peu soluble avec le métal.

Procédé de préparation de cyanures au moyen des carbures métalliques et de l'azote gazeux. A. Beringer, à Charlottenburg, près Berlin. — (Br. allemand B., n° 20334. — 17 février 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des cyanures consistant à faire passer de l'azote gazeux libre, sec et pur sur des carbures alcalins, alcalino-terreux ou métalliques, chauffés à des températures inférieures à 900° C.

Description. — Le procédé repose sur cette observation que les carbures des métaux alcalins, alcalino-terreux et de quelques métaux lourds obtenus par les moyens connus, au four électrique, se transforment nettement et intégralement en cyanures lorsqu'on les chauffe à des températures inférieures à 1000° C. dans un courant de gaz azote pur et sec.

La réaction est exprimée, pour le carbure de baryum par exemple, par l'équation :

$$BaC^2 + Az^2 = BaAz^2C^2.$$

Elle commence et se poursuit assez loin déjà à la température du rouge sombre, c'est-à-dire vers 450° C.

Procédé de traitement des chlorures de calcium et de magnésium pour la fabrication de l'acide chlorhydrique. C. Schwarz et Dr A. Weishut, à Vienne. — (Br. allemand Sch., 12045. — 9 novembre 1896. — 7 juillet 1897.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de traitement des lessives de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium pour la fabrication de l'acide chlorhydrique consistant à évaporer les lessives, à fondre le résidu sec avec du sulfate de baryum et du charbon. Il se forme du chlorure de baryum dont la solution, précipitée par un sulfate alcalin, donne du sulfate de baryum insoluble et du chlorure de sodium ou de potassium. Ce dernier est traité par l'acide sulfurique et donne de l'acide chlorhydrique et du sulfate alcalin à employer pour une précipitation suivante de sulfate barytique. La terre alcaline primitivement combinée à l'acide chlorhydrique, chaux ou magnésie, reste à l'état libre.

2°) Modification au procédé du § 1, applicable au traitement des lessives de chlorure de calcium du procédé de la soude à l'ammoniaque, permettant d'économiser en partie ou en totalité les frais de concentration des lessives, consistant à employer pour la sulfatation soit du sel marin, soit le sel riche en ce chlorure obtenu par concentration des lessives de chlorure de calcium (?)

3°) Modification au procédé du § 1, applicable au traitement des lessives de chlorure de magnésium consistant à réduire isolément le sulfate de baryte afin d'obtenir la solution de sulfure nécessaire pour déplacer la magnésie et en fixer l'acide chlorhydrique sous la forme de chlorure de baryum ; l'hydrogène sulfuré qui se dégage est recueilli et utilisé pour la fabrication de soufre ou d'acide sulfurique.

Description. — Ne fait que délayer les indications données par l'exposé qu'on vient de lire sans les éclairer ni tenter d'expliquer la valeur économique de ce procédé.

---

(1) *Monit. Scient.*, 1896, brevets, p. 104.

Procédé de préparation de nitrites alcalins. Vereinigte Chemische Fabriken, à Leopoldshall, près Stassfurt. — (Br. allemand V., 2861. — 20 avril 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nitrites alcalins consistant à chauffer des nitrates alcalins avec des pyrites, en présence d'alcalis caustiques.

Description. — On dissout en liqueur saturée dans une quantité convenable d'eau :

Salpêtre de potasse ou de soude	10 parties
Soude à 90 °/₀ (ou potasse	11,5

et dans cette liqueur on délaie, en remuant continuellement :

Pyrite.	2,25 parties

La pyrite doit être finement moulue. On évapore dans un appareil à agitateur jusqu'à parfaite déshydratation et commencement de fusion ignée.

Le fer et le soufre de la pyrite s'oxydent dans cette opération en absorbant une partie de l'oxygène du nitrate et réduisant ce sel en nitrite. La réaction est nette ; elle ne donne jamais lieu à une déflagration vive et à la formation d'une masse écumeuse.

En lessivant à l'eau, on extrait le nitrite et le sulfate alcalin qu'on sépare ensuite par cristallisation.

Procédé de préparation de fluorures au moyen des fluosilicates ou fluoborates. Julius, à Reich. — (Br. allemand R., 11036. — 30 mars 1897. — 7 octobre 1897.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de transformation deo fluosilicates ou fluoborates ou fluorures correspondants, capables de se transformer en oxydes ou sels d'acides oxygénés, consistant à calciner ces composés avec des oxydes alcalino-terreux, éventuellement en présence de charbon, d'alumine ou de silice.

2°) Application économique du procédé du § 1 pour la préparation des fluorures consistant à remplacer en partie l'oxyde par un sel alcalino-terreux ou par une substance capable de fournir un tel oxyde ou sel.

3) Dans l'application du procédé des §§ 1 et 2, emploi d'un excès de substance alcalino-terreuse, oxyde, sel ou composé générateur correspondant, calculé de telle manière que le fluorure soit métamorphosé directement en oxyde ou sel oxygéné.

Procédé de préparation des cyanures au moyen des carbures métalliques. A. V. Rod. et J. Rosenfels, à Pfersee-Augsbourg (Bavière). — (Br. anglais, n° 1022, du 15 janvier 1896.)

Les carbures métalliques, de préférence ceux de calcium et de baryum, se transforment en cyanures lorsqu'on les chauffe au rouge dans une atmosphère d'azote libre ou d'ammoniaque. Le rendement est le plus élevé lorsqu'on mélange le carbure pulvérisé avec du carbonate alcalin sec. Il se produit vraisemblablement dans ces circonstances du carbure alcalin.

Si l'on veut obtenir du ferrocyanure, on emploie un mélange de carbures de calcium et de baryum, de carbonate alcalin, de débris organiques azotés et de fer métallique. La réaction, dans ce cas, se produit à la température du rouge naissant.

Procédé de préparation de nitrate d'ammonium et de sels de sodium. T. Fairley, à Leeds. — (Br. anglais, n° 1668, du 23 janvier 1896.)

En soumettant le nitrate de sodium aux réactions du procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque, on obtient comme produits, d'une part du bicarbonate de sodium et d'autre part une solution impure de nitrate d'ammonium. C'est la purification et l'utilisation de ce dernier produit qui fait l'objet du présent brevet.

La liqueur, concentrée s'il est nécessaire par évaporation, est refroidie à 15° C. environ ; une grande partie du nitrate ammoniacal se dépose. On le recueille et le lave à l'eau froide ou mieux avec une solution saturée à froid du même nitrate. La liqueur-mère retourne dans l'appareil à double décomposition.

On purifie de même des mélanges de nitrate d'ammonium et de nitrate de sodium en les passant dans les colonnes à saturation.

Fabrication et purification du gaz carbonique destiné à la liquéfaction. A. D. Delsemme, à Liège. — (Br. anglais, 3662. — 18 février 1896.)

Les gaz du four à chaux sont dirigés à travers une tour où ils rencontrent un ruissellement d'eau circulant en sens inverse. Après ce lavage ils sont absorbés dans une suite de chambres par une dissolution de potasse. Lorsque celle-ci est saturée de gaz carbonique, on la chauffe, et le gaz dégagé passe aux compresseurs pour être liquéfié après avoir été séché sur du chlorure de calcium ou un autre agent déshydratant analogue.

Procédé de transformation des sulfocyanures en ferrocyanures. J. T. Conroy, F. Hurter et J. Brock, à Liverpool. — (Br. anglais, n° 3869, du 20 février 1896.)

Le sulfocyanure brut, alcalin ou alcalino-terreux, est traité par une solution de chlorure ferreux ou ferrique — ou de chlorure mixte, et chauffé dans un autoclave muni d'agitateur, à 270-280° C. avec un excès de fer, de préférence de fer réduit. La pression atteint 50 à 60 livres par pouce carré (il doit y avoir ici une erreur, la pression de 3,75 kil. à 4,25 kil. environ ne correspondant nullement à la température indiquée).

Le sulfocyanure se transforme dans cette opération en un mélange de ferrocyanure et de sulfure de fer qu'on recueille, lave et décompose par un alcali caustique. On peut d'abord séparer en tout ou partie le sulfure de fer par un traitement à l'acide chlorhydrique.

Le résidu du traitement alcalin, mélange de sulfure et d'hydrate de fer au maximum et au minimum est traité par l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène sulfuré qui se dégage est recueilli et utilisé. La liqueur de chlorure de fer est employée à une nouvelle opération.

Quant à la lessive de ferrocyanure alcalin, on la concentre à cristallisation et les liqueurs-mères sont mélangées à la lessive alcaline d'une extraction suivante.

Procédé de préparation électrolytique du phosphore. R. W. Strehlenert, à Stockholm. — (Br. suédois, 7876, du 12 janvier 1896 (*Chem. Ztg.*).

L'acide phosphorique ordinaire à trois équivalents d'eau, acide orthophosphorique, se transforme sous l'action d'un courant électrique faible (?) en acide métaphosphorique ou en un autre acide phosphorique contenant peu d'eau et résistant bien à la chaleur (?) On chauffe le produit obtenu avec du charbon, on le soumet à l'action d'un courant plus fort qui en dégage le phosphore (?)

Purification de l'ammoniaque. Frederick W. A. Frerichs, à Saint-Louis (États-Unis). — (Br. américain, 586950, du 20 juillet 1897 (*ibid.*)

Les eaux ammoniacales du commerce sont chauffées en autoclave à 180° C. ou plus, et après élimination des gaz permanents qu'elles contiennent (?) on détermine la distillation du gaz ammoniac qui se liquéfie sous sa propre pression dans un condenseur convenablement refroidi. L'ammoniaque liquide est soumise à une rectification à basse température (— 10 à — 20° C).

Procédé de préparation de nitrites alcalins. L. G. Paul, à Londres. — (Br. anglais, n° 4743, du 3 mars 1896 (*ibid*).

Dans un bain de nitrate de sodium ou de potassium fondu, additionné d'une certaine proportion d'alcali, soude ou potasse caustique, on introduit peu à peu la proportion de soufre nécessaire pour la réduction. Le nitrite est séparé du sulfate formé par cristallisation fractionnée.

Procédé de préparation de polysulfures. Bernhardt von Schenk, à Heidelberg. — (Br. américain, 586567, du 20 juillet 1897 (*ibid.*).

On mélange environ 60 parties de soufre avec 40 parties d'hydrate de chaux et une quantité suffisante d'eau que l'on chauffe jusqu'à dissolution à peu près complète des substances solides. On réduit la liqueur, par addition d'eau bouillante à environ 10° B., laisse refroidir et décante après repos. On ramène la liqueur avec les eaux de lavage du dépôt et une nouvelle quantité d'eau chaude à 5° B., ajoute du carbonate alcalin en proportion suffisante pour insolubiliser tout le calcium sous forme de carbonate, sépare la liqueur claire et évapore à siccité.

Extraction des composés cyanés des eaux ammoniacales du gaz ou d'autres eaux résiduelles analogues. G. P. Lewis, à Catford, et F. S. Cripps, à Westminster. — (Br. anglais, 5184, du 7 mars 1896.)

Après distillation de l'ammoniaque, les eaux ammoniacales de la fabrication du gaz d'éclairage ou celles analogues des hauts-fourneaux ou des fabriques de produits chimiques sont traitées par l'acide sulfureux ou par le sulfate ferreux et par une solution d'un sel de cuivre. Il se sépare du sulfocyanure de cuivre insoluble.

Le précipité est lavé, puis décomposé par du sulfhydrate d'ammonium, de potassium ou de sodium qui fournit le sulfocyanure correspondant et laisse du sulfure de cuivre.

L'acide sulfureux employé dans ce procédé est obtenu en faisant passer les gaz qui se dégagent des cornues à distillation d'ammoniaque à travers un foyer qui en brûle l'hydrogène sulfuré et le transforme en acide sulfureux. Ces gaz passent ensuite dans une tour à ruissellement d'eau.

Les mêmes gaz fournissent les sulfhydrates alcalins par leur passage, avant la combustion, dans des chambres d'absorption où ils se trouvent en contact avec des lessives d'alcalis caustiques.

Le sulfure de cuivre obtenu par double décomposition régénère, par traitement au moyen d'un acide approprié, le sel de cuivre soluble employé à la précipitation du sulfocyanure.

Pour extraire les cyanures des oxydes de fer épuisés de l'épuration du gaz d'éclairage, on traite d'abord ceux-ci par un des procédés connus pour se débarrasser du soufre. On les fait bouillir ensuite avec un lait de chaux. La solution obtenue, qui contient du ferrocyanure et du sulfocyanure de calcium, est traitée par l'acide sulfureux, puis par une dissolution de sulfate ferroso-ferrique qui provoque la formation de bleu de Prusse. De la liqueur filtrée on extrait le sulfocyanure par l'intermédiaire du sel de cuivre au moyen du procédé ci-dessus décrit.

Procédé de préparation de sels de plomb au moyen des sulfate et chlorure de plomb. S. Ganelin, à Philadelphie (États-Unis). — (Br. américain, 587808, du 10 août 1897 (*Ch. Ztg.*)

Ce brevet décrit la préparation de sulfate et chlorure basique de plomb $PbO.PbSO^4$ et $PbO.PbCl^2$ par l'action d'un hydroxyde comme la magnésie sur le sulfate ou le chlorure neutre de plomb.

On peut de même transformer le sulfate en oxychlorure ou chlorure basique en faisant baigner le sulfate dans une liqueur contenant les proportions nécessaires de sel marin et de soude caustique.

Procédé de préparation de carbonate basique de plomb et de quelques produits accessoires. Chemical and electrolytic syndicate limited. O. J. Steinhart et J. L. Vogel, à Londres. — (Br. anglais, n° 6655, du 26 mars 1896 (*ibid.*).

Le plomb d'œuvre brut est oxydé au moufle et la litharge produite est attaquée par l'acide nitrique. En traitant la liqueur par du plomb très divisé, on en déplace tous les métaux étrangers : cuivre, argent, etc. La fonte de ce métal en excès donne un plomb argentifère.

La liqueur de nitrate traitée à froid par une solution de carbonate de sodium en excès, donne un précipité de carbonate basique de plomb qu'on lave par décantation, sèche et emploie comme blanc de plomb (?)

Quant à la solution de nitrate mélangée de carbonate de sodium, on l'évapore à siccité, la mélange avec de l'oxyde de fer et calcine le produit sec dans un four analogue à celui décrit dans le brevet anglais n° 7273 de 1895, en recueillant les vapeurs nitriques dégagées dans un appareil à condensation où elles reforment de l'acide nitrique pour l'attaque de nouvelles quantités de plomb.

Procédé de préparation d'acide oxalique. G. F. ZACHER, à Hambourg. — (Br. américain, 587777, du 10 août 1897 (*ibid*).

Le procédé consiste à calciner de la cellulose avec de l'alcali caustique, suivant la réaction connue, mais en opérant dans le vide, en l'absence d'air et à une température relativement basse.

Procédé de purification de l'acétate de plomb. M. EKENBERG, à Stockholm. — (Br. suédois, n° 8007, du 12 février 1897.)

A la solution de sucre de plomb on ajoute une certaine proportion d'un oxydant comme l'hypochlorite de calcium, par exemple, puis un excès d'oxyde de plomb. On brûle ainsi ou sépare toutes les impuretés provenant de l'acide pyroligneux employé. On peut employer l'air, insufflé dans la liqueur, comme moyen d'oxydation.

Procédé de préparation électrolytique du blanc de plomb. H. C. WOLTERECK, à New-York. — (Br. américain, n° 589801, du 7 septembre 1897.)

Une anode en plomb métallique et une cathode en charbon ou autre substance inattaquable plongent dans un bain formé d'un sel alcalin à acide minéral (sulfate compris) et de bicarbonate alcalin.

Sous l'influence du courant l'anode est attaquée ; il se forme du carbonate basique de plomb qui se dépose, en même temps que de l'acide carbonique se dégage à l'anode et que de l'alcali est mis en liberté à la cathode. On dirige dans le bain un courant de gaz carbonique pour régénérer constamment le bicarbonate jusqu'à complète transformation du métal.

CÉRAMIQUE. — VERRES. — EMAUX

Procédé de fabrication de porcelaine ou biscuit platiné pour appareils de chimie. H. VON HELMOLT, à Grunau. — (Br. allemand, n° 92707, du 5 octobre 1895.)

On recouvre la surface à métalliser de noir de platine et, après cuisson, on renforce la couche galvaniquement. On obtient ainsi un revêtement d'un seul métal très résistant aux agents chimiques, et faisant intimement corps avec le support en porcelaine.

Nouveau procédé pour brasquer les creusets destinés à la fonte de métaux réfractaires. ROGER W. WALLACE, à Londres, et « THE ELECTRO-METALLURGICAL Co LIMITED » Londres. — (Br. américain, n° 585993, du 6 juillet 1897) (*Chem. ztg.*).

Les creusets dans lesquels on fond des métaux réfractaires, comme le chrome, par exemple, sont avantageusement brasqués avec l'oxyde même du métal ou de l'un des métaux s'il s'agit d'un alliage, que l'on doit y fondre. A cet effet, on fond un mélange de borax et de l'oxyde choisi en proportions telles qu'on obtienne une pâte assez fluide que l'on introduit dans le creuset à brasquer également chauffé ; durant le refroidissement, on imprime au creuset un mouvement de rotation de manière à garnir la paroi d'une couche de l'oxyde.

Procédé pour brasquer les creusets ou revêtir les parois des fours appelés à résister à de hautes températures. P. E. PLACET, à Paris. — (Br. américain, n° 589221 du 31 août 1897.)

Pour revêtir les parois des creusets ou des fours, destinés à être exposés à de hautes températures, d'un enduit réfractaire, on les garnit d'une ou plusieurs couches d'une bouillie à base de chromate décomposable par la chaleur en un oxyde de chrome et en une base elle-même réfractaire Tels sont, par exemple, les bichromates de magnésium, de calcium, les mélanges d'alumine et de polychromate alcalin. On cuit l'objet ainsi préparé et obtient un enduit très difficilement fusible d'oxyde de chrome, qui pénètre plus ou moins profondément et fait corps avec la surface de porcelaine ou d'argile.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATE A PAPIER

Procédé de préparation de cellulose. FR. BUHLER à Cassel. — (Br. allemand B., n° 20305. — 11 février 1897. — 10 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la cellulose caractérisé par un traitement des matières premières au moyen de phénols, éthers de phénols ou huiles de goudron à des températures supérieures à 100° C.

Description. — Les phénols et leurs éthers ou les huiles brutes extraites par l'alcali des goudrons de houille, goudrons de bois ou autres analogues, dissolvent à haute température les substances incrustantes des bois ou autres substances végétales d'où l'on isole la cellulose. La cellule végétale peut ainsi être débarrassée de toutes ses impuretés sans être aucunement altérée. « Voir le brevet norvégien Karl Swensen. *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 165.)

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé de préparation de combinaisons de substances amylacées ou gommeuses avec l'aldéhyde formique. Dr ALEXANDER CLASSEN à Aix, addition au brevet 92259. (C. n° 6062). *Moniteur Scientifique*, 1897, brevets pp. 27, 109, et 188).

Objet du brevet. — Modifications au procédé du brevet n° 92259 pour la préparation de composés de l'aldéhyde formique avec l'amidon et les substances amylacées ou analogues, consistant à traiter à plusieurs reprises les combinaisons obtenues suivant les indications du dit brevet par l'aldéhyde formique de manière à obtenir des composés plus riches en aldéhyde.

Description. — Dans un autoclave à agitateur on charge :

Amidon	5 kilogrammes
Aldéhyde formique à 40 °/o	1,5 à 2 —

On clot l'appareil et, en remuant continuellement, on le porte à une température de 120-130° pendant 5 à 6 heures. Après refroidissement, le produit qui contient encore une assez notable quantité d'aldéhyde non combiné est chauffé durant plusieurs heures à l'étuve à 120-130°.

La masse desséchée et pulvérisée finement est traitée à nouveau par 1,500 kil. à 2 kilos d'aldéhyde, dans les mêmes conditions que précédemment. Pour éliminer l'aldéhyde en excès après ce second traitement, on lave à grande eau et finalement sèche à 100° C.

Précipitation de la chaux des mélasses. Dr H. KOLLREPP à Berlin. — (Br. allemand K. 14716. — 30 décembre 1896. — 24 juin 1897.)

Objet du brevet. — Epuration préalable de la mélasse destinée à être désucrée par le procédé au saccharate de plomb, consistant à en précipiter la chaux par un traitement au carbonate de sodium ou de potassium.

Description. — Il est avantageux de se débarrasser des sels de calcium que contiennent les mélasses à désucrer par le saccharate de plomb. A cet effet nous employons les carbonates alcalins déjà préconisés dans un but analogue pour le traitement des jus sucrés en général. La mélasse est étendue d'eau et additionnée d'une solution de potasse brute, telle par exemple qu'on obtient par la calcination des vinasses, ou de soude brute, en proportion telle que la chaux dissoute se sépare en totalité sous forme de carbonate.

On porte à l'ébullition, laisse refroidir et filtre pour traiter ensuite par l'oxyde de plomb.

Procédé de défécation des jus sucrés dits « défécation à froid ». J. RAGOT à Paris. (Br. allemand R. 10856. — 26 janvier 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication des jus sucrés consistant à combiner les deux opérations suivantes, déjà connues en tant que procédés distincts :

1° Addition au jus sucré d'une petite quantité de chaux, suffisante seulement pour que le liquide filtré ne donne plus de précipité avec une solution de saccharate de chaux, soit environ 2 grammes à 2.5 gr. de chaux par litre de jus de diffusion ; puis filtration du précipité par lui-même difficile à filtrer, après addition de terre d'infusoires ou d'un autre absorbant analogue.

2°) Revivification du résidu de filtration résultant de l'opération décrite au § 1 par calcination au rouge et emploi du mélange de chaux et de terre d'infusoires ainsi obtenu ponr le traitement des jus suivant le § 1.

Décoloration des jus sucrés par les agents d'oxydation et de réduction. GEORGES RANSON à Phalempin (France). — (Br. allemand R., 10559. — 10 septembre 1896. — 15 juillet 1897.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé pour décolorer et clarifier les jus sucrés par l'emploi successif d'un oxydant qui détruit les impuretés du jus, et d'un réducteur qui neutralise l'excès d'oxydant tout en contribuant à éliminer les corps étrangers. La succession des opérations peut d'ailleurs être renversée.

2°) Emploi, comme substance réductrice, de l'acide hydrosulfureux ou de l'un de ses sels comme l'hydrosulfite de zinc, baryum, aluminium ou autres métaux.

3°) Modification au procédé du § 2 consistant à produire un hydrosulfite au sein même du liquide sucré en y faisant arriver d'abord de l'acide sulfureux que l'on réduit ensuite par la poudre de zinc ou par un autre métal convenable.

Combinaisons de l'amidon ou des substances amylacées avec l'acétaldéhyde ou la paraldéhyde. Dr ALEXANDER CLASSEN, à Aix. — (Br. allemand C., 6693. — 6 janvier 1897. — 12 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de combinaisons de l'amidon ou autres substances analogues, (dextrine, gommes, composés pectiques), avec l'acétaldéhyde ou la paraldéhyde, consistant à traiter ces substances ou les organes végétaux qui les contiennent, comme les algues par exemple, par l'aldéhyde à température élevée, sous pression. On débarrasse la combinaison formée de l'excès d'aldéhyde au moyen d'alcool ou d'un autre solvant analogue.

Description. — On chauffe à 150° pendant 3 à 4 heures dans un autoclave à agitateur :

Dextrine	5 kilogrammes
Acétaldéhyde	1,500 à 2 kil.

Le produit de la réaction est une masse solide, frittée, qui se réduit facilement en une poudre blanche. On le purifie en l'extrayant à plusieurs reprises avec de l'alcool, et sèche finalement, pour chasser les dernières traces d'aldéhyde libre, à 90-100° C.

Perfectionnement à la précipitation des sucres sous forme de saccharates de plomb. Dr GEORG KASSNER à Munster, Westphalie). — (Br. allemand K., 14680. — 17 juillet 1895. — 12 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement à la précipitation des sucres sous forme de saccharates de plomb consistant à n'employer l'oxyde de plomb finement moulu, pour précipiter le sucre, qu'après avoir laissé cet oxyde au moins pendant 24 heures en contact avec de l'eau (?)

Description. — Soit une mélasse à 50 % environ de sucre que l'on dilue avec son poids ou le double de son poids d'eau. Pour une tonne de mélasse on emploiera de 900 à 1000 kilogrammes d'oxyde de plomb que l'on laissera durant 24 heures ou plus en contact avec de l'eau. Le saccharate se forme dans un appareil muni d'un agitateur à ailettes disposées en hélice. Après un brassage énergique, on amorce la cristallisation en diluant dans la masse environ 1 kilogramme de saccharate de plomb d'une précédente opé ation.

Désinfection des cossettes au moyen de chaux ou d'autres agents analogues ajoutés dans la machine à râper. FRANZ KONTHER à Postdam. — (Br. allemand R., 14682. — 18 décembre 1896. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de désinfection des cossettes de betterave consistant à pulvériser sur les couteaux de la machine à râper un désinfectant solide comme la chaux, la magnésie, ou liquide, comme le phénol, l'aldéhyde formique, l'acide fluorhydrique, étendus ou non de jus sucré chaud ou froid.

Procédé de préparation de saccharates purs. P. B. Haerje à Oertofta (Suède). — (Br. suédois nº 7770 du 6 avril 1895. (*Chem. Ztg.*)

Le procédé consiste à couvrir plusieurs fois et à laver le saccharate brut avec une solution de saccharate sursaturée de chaux (baryte ou strontiane.)

Procédé de préparation dé glucose ou de sucre d'amidon. Ch. Pope à Chicago. — (Br. américain 585285. — 29 juin 1897.)

On mélange l'amidon délayé en lait au moyen d'une quantité suffisante d'eau, avec une solution d'acide sulfureux et l'on envoie cette bouillie dans un autoclave contenant déjà une certaine quantité de liquide chauffé sous pression. On chauffe jusqu'à ce que l'amidon soit solubilisé et passe ensuite le contenu de l'appareil dans un convertisseur où la réaction s'achève, à chaud, mais sous la pression ordinaire.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé pour stériliser et condenser le lait ou d'autres liquides altérables. Aug. Fjelstrup à Gjentofte près Copenhague.

Le lait frais, soigneusement débarrassé par un passage à l'étamine des corps étrangers, est chauffé pendant 1/2 heure environ à 68-70° C. dans une atmosphère d'azote stérilisé. Cette opération tue les bactéries et une partie des spores. On concentre ensuite dans un appareil à vide, sous une pression de 6 à 15 centimètres de mercure, à une température de 40-50° C., jusqu'au 1/3 ou 1/4 du volume primitif. On laisse rentrer dans l'appareil, avant de le décharger, de l'azote stérilisé (obtenu en faisant passer l'air sur un foyer de charbon ardent et absorbant le gaz carbonique par de la chaux.)

On obtient ainsi du lait condensé sans goût étranger et de bonne conservation.

Préparation d'une graisse alimentaire au moyen de l'huile de coco ou coprah. M. C. Ruffini, à Paris. — (Br. anglais, nº 1827 du 25 janvier 1896.)

Voir le brevet français 1896, p. 193.

Conservation de la viande au moyen de l'électricité. A. B. Pinto, à Rio de Janeiro. — (Br. anglais 2176 du 30 janvier 1896.)

On dispose la viande dans une saumure de sel marin, additionnée éventuellement de salpêtre ou de sulfate de magnésie, et l'on fait passer un courant électrique à travers le bain, durant plusieurs heures.

Il était étrange qu'on n'eût pas encore vu l'électricité dans cette affaire. La lacune est comblée.

Dénaturation du sel employé pour l'alimentation du bétail. Dr Emil Meyer, à Berlin. — (Br. allemand M., 12887. — 15 mai 1896. — 14 juin 1897.)

Objet du brevet. — Emploi de la mélasse comme agent de dénaturation ou sel gemme destiné à l'alimentation du bétail.

La mélasse ajoutée au sel marin lui communique les qualités requises pour la dénaturation comme condiment pour usages domestiques : couleur, odeur, goût étranger. Cette addition augmente au contraire la valeur du produit au point de vue de l'alimentation du bétail.

CORPS GRAS. — SAVONS. — BOUGIES

Procédé de préparation d'un beurre artificiel au moyen de margarine et d'une émulsion de jaune d'œuf avec du glucose ou un autre sucre. Ludwig Bernegan, à Hanovre. — (Br. allemand B., 20198. — 16 novembre 1896. — 27 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un beurre artificiel consistant à battre la margarine dans une machine appropriée avec une émulsion de jaune d'œuf dans une liqueur sucrée à base de glucose ou d'un autre sucre.

Description. — Pour donner à la margarine l'aspect et le goût du beurre naturel, on la malaxe soit directement, soit après l'avoir battue avec du petit lait, avec une émulsion de jaune d'œuf et de crème sucrée au moyen de glucose. Les proportions de ces substances sont divisées de telle sorte qu'au sortir du malaxage il ne reste point d'excès d'émulsion, celle-ci étant, en totalité, incorporée au substratum gras.

La masse est répartie immédiatement dans les récipients où elle doit être conservée et expédiée, et exposée dans une enceinte où elle se refroidit jusqu'à la température d'environ + 3° C.

Procédé de traitement de la graisse de suint pour la fabrication d'acides gras et de savons d'une part, d'alcools et de lanoglycérine d'autre part. Dr C. Schmidt à Magdebourg-Buckau. — (Br. allemand Sch. 11781. — 28 juillet 1896. — 2 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement de la graisse de laine, consistant à saponifier la graisse brute par l'ammoniaque alcoolique sous pression. La solution alcoolique obtenue contient des acides gras presque purs ; l'insoluble est un mélange d'alcools gras (lanoglycérine) et d'acides gras. On extrait ces derniers au moyen d'acétone ou d'autres solvants analogues. Ils fondent entre 60 et 75°.

En ajoutant une lessive caustique ou un lait de chaux à la liqueur-mère acétonique, on en extrait une nouvelle proportion d'acides gras sous forme de savons.

L'insoluble de l'extraction acétonique est traité par la potasse alcoolique pour éliminer les dernières portions d'acides gras. Il reste les constituants alcooliques de la graisse de laine, la lanoglycérine.

Le brevet indique encore d'autres manières de procéder pour séparer la graisse de laine en ses divers constituants, par l'emploi combiné de la distillation et de solvants, avant ou après saponification.

Procédé de préparation de la glycérine au moyen des glycérides préalablement raffinés. Joseph Glatz à Brookyln et Orazio Lugo à New-York. — (Br. américain nº 585844 du 6 juillet 1897.)

On traite les glycérides, huiles ou graisses, avant saponification, par une proportion d'un oxyde ou d'une terre alcaline équivalente à la quantité d'acide gras libre qu'ils contiennent.

En agitant, malaxant et chauffant, on combine la base avec l'acide gras libre et l'on sépare, par filtrage ou décantation, le savon formé. Le corps gras ainsi purifié est soumis au procédé de saponification connu par l'eau et donne une glycérine très pure.

COMBUSTIBLES. — GAZ. — ÉCLAIRAGE

Procédé de préparation de l'acétylène caractérisé par le refroidissement de la liqueur servant à décomposer le carbure métallique. R. P. Pictet, à Berlin. — (Br. allemand, P., n° 7958. — 10 février 1896. — 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acétylène consistant à maintenir l'eau servant à décomposer le carbure de calcium à une température inférieure à 10° C.

Description. — La réaction du carbure de calcium dégage une quantité de chaleur importante, environ 525 calcories par kilogramme de carbure. Pour éviter tous les inconvénients qui peuvent résulter de l'échauffement de la masse en réaction, il convient de mettre en œuvre des moyens d'absorption de la chaleur assez énergiques, pour maintenir la température, durant la réaction à + 10° au maximum.

Procédé pour solidifier le pétrole ou les essences minérales. A. Luedeke, à Berlin. — (Br. allemand L., n° 10061. — 28 décembre 1895. — 23 septembre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Emploi de savons et plus particulièrement de savons de graisse de laine pour solidifier le pétrole, les essences minérales et autres hydrocarbures analogues.

2°) Modification au procédé du § 1 consistant à dissoudre la graisse de laine, ou un autre corps gras, ou acide gras dans l'hydrocarbure, à chauffer la solution entre 120 et 200°, et à y ajouter un hydrate alcalin ou alcalino-terreux pour former le savon nécessaire à la solidification.

Description : Exemple. — Dans 90 kilogrammes d'huile minérale, on dissout 6 kilogrammes d'acides du suint. On chauffe à 120 180°, et incorpore, par agitation dans la masse, 0,900 kil. de lessive de potasse caustique à 40° B.

Procédé pour émulsionner les hydrocarbures avec l'eau. P. Baumert à Berlin. — (Br. anglais 21709 du 15 novembre 1895.)

Le brevet a pour objet la préparation d'émulsions d'hydrocarbures avec de l'eau permettant l'entière combustion de l'hydrocarbure dans les foyers des chaudières. On communique à l'eau les propriétés émulsives nécessaires, en y délayant le ligneux pulvérisé de divers végétaux, tels que *salix viminosa, spirea filipendula, prunus spinosa*, etc.

Procédé de raffinage des hydrocarbures, notamment des pétroles. huiles de schistes et analogues. M. Schiller à New-York. — (Br. américain n° 580652. — 13 avril 1897.)

Pour éliminer les combinaisons soufrées contenues dans certains pétroles et hydrocarbures analogues, on bat ces huiles avec un hydrate alcalin solide, et de la poudre de zinc. L'hydrogène qui se dégage se combine au soufre des corps sulfurés (?). On rectifie ensuite.

Nouvel aggloméré combustible à base de tourbe. M. Persson, à Stockholm. — (Br. suédois n° 7713 du 13 février 1896.)

La tourbe pulvérisée est mélangée avec une proportion de 5 à 50 °/0 de sciure d'un bois résineux. Le mélange est aggloméré en briquettes (avec quel liant ?) et séché durant une huitaine de jours dans un local chaud.

Raffinage des pétroles réfractaires aux procédés d'épuration habituels. G. H. Moore à Cleveland (Ohio). — (Br. américain n° 586520. — 13 juillet 1897.)

Le pétrole canadien ou le pétrole de Lima et analogues est distillé ; les vapeurs passent dans un appareil cylindrique chauffé où elles rencontrent une masse poreuse à base de chaux sodée, préparée en mélangeant des proportions convenables d'hydrate et de sulfate de sodium avec de la chaux. On procède avec le liquide condensé à un battage à l'acide sulfurique, suivi d'une distillation sur de la chaux et d'un nouveau passage des vapeurs sur la chaux sodée fortement chauffée. On épure ensuite comme d'habitude par l'acide sulfurique et lavage alcalin.

Gaz d'éclairage à base d'acétylène obtenu par la décomposition de carbures métalliques mixtes. V. B. Lewes à Greenwich (Kent.) — (Br. anglais n° 6922. — du 30 mars 1896.)

On prépare au four électrique un mélange de carbures de calcium et d'un autre métal comme le manganèse par exemple, en soumettant à l'action du courant un mélange en proportions convenables de chaux, d'oxyde de manganèse et de charbon.

En traitant le carbure mixte obtenu par l'eau, le carbure de calcium dégage de l'acétylène, le carbure de manganèse divers autres hydrocarbures où dominent l'hydrogène et le méthane.

Nouvelles compositions pour imprégner les manchons pour lampes à incandescence par le gaz. N. Salomonow. — (Privilège russe, n° 131 du 18 avril 1897.) (*Chem. Ztg.*).

Les manchons sont formés d'un squelette inorganique ou d'un tissu qu'on brûle après l'avoir imprégné des substances contenues dans une liqueur dite « hélios ». Celle-ci n'est pas identique dans tous les cas, elle varie avec la nature du support, la température de la flamme à laquelle le manchon est destiné etc. Elle est à base de sulfates ou nitrates de potasse, magnésie, zinc et aluminium avec addition de nitrate d'argent, bichromate alcalin, chlorure de platine et silicate de soude ou de potasse.

Comme exemple le brevet indique la composition suivante pour imprégner les manchons en tricot de fibre végétale :

Sulfate de magnésie (calculé anhydre)	12 grammes
Sulfate de zinc	4 —
Bichromate de potasse. . . .	1 —
ou bichromate d'ammoniaque. . . .	0,2 gr
Eau distillée	50 à 100 cc
Nitrate d'argent, quelques gouttes.	

La lumière des manchons obtenus est rosée. On peut accentuer cette teinte en ajoutant à la composition quelques gouttes de nitrate d'étain. L'addition de chlorure de platine au lieu de nitrate d'argent donne à la lumière obtenue une chaude teinte dorée.

COMPOSES ORGANIQUES A USAGE MEDICAL ET DIVERS

Préparation d'un mélange de dicamphre et de dicamphènedione au moyen du camphre bromé. Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand F., n° 9425. — 26 octobre 1896. — 10 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un mélange de dicamphre et de dicamphènedione, consistant à faire agir le sodium sur le camphre bromé, en présence d'un solvant indifférent comme le toluène.

Description. — A la dissolution de 150 grammes de bromure dans 1000 grammes environ de toluène, chauffé au bain d'huile vers 90°, on ajoute peu à peu 30 grammes de sodium. Il se déclare une réaction vive qui rend utile l'emploi d'un réfrigérant à reflux. Lorsque le dégagement de chaleur s'est calmé, on chauffe encore pendant quelques heures vers 110°.

Après séparation du bromure de sodium, on agite la solution toluènique avec de l'eau qui extrait un composé acide, puis on la distille au moyen d'un courant de vapeur d'eau On élimine ainsi le toluène avec un peu de camphre et de bromure de camphre inattaqué ; le résidu, en masse jaunâtre, se prend en cristaux à froid.

Il est formé par un mélange de dicamphre et de dicamphènedione Pour séparer cescomposés, on fait cristalliser dans l'alcool étendu, puis dans la ligroïne. Le dicamphènedione se sépare en aiguilles jaunes fondant à 192-193°. Par évaporation des eaux-mères et recristallisation de l'extrait dans l'acide acétique cristallisable, on obtient le dicamphre en aiguilles incolores p. f. 165-166°.

Le dicamphre et le dicamphènedione fournissent avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, en solution acétique, des dérivés bien caractérisés : $(C^{10}H^{14})^2Az^2$ et $(C^{10}H^{15})^2Az^2$ fondant, le premier à 154-155°, le second à 201-202°.

Procédé de préparation d'acides uriques alcoylés. Addition au brevet n° 91811. (F. n° 8957). « *Monit. Scient* 1897, brevets p. 96 ». Emil Fischer, Berlin. — (Br. allemand F., 9733. 1er mars 1897. — 14 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des acides uriques alcoylés consistant à employer, au lieu des éthers alcoylhalogénés de la demande de brevet F. 8957 les éthers alcooliques d'acides oxygénés.

Description. — On délaie l'acide urique dans de l'eau et l'amène à dissolution par une quantité convenable d'alcali. La liqueur est traitée dans un autoclave à agitateur par le nitrate de méthyle ; la réaction demande 3 heures environ à la température de 80° C. On emploie par exemple :

Acide urique	30 grammes	Lessive de potasse caustique à 10 %.	200 grammes
Eau	2100 —	Nitrate de méthyle	24 —

La liqueur extraite de l'autoclave encore chaude est traitée par 50 grammes d'acide chlorhydrique concentré et abandonné à cristallisation. Après plusieurs heures de repos on recueille l'acide méthylurique séparé. On en obtient 29 grammes contenant toutefois encore quelques centièmes d'acide urique non alcoylé.

Procédé de préparation d'un acide guayacolsulfonique et de ses sels. F. Hoffmann, La Roche et Cie à Bâle. — (Br. allemand H. 18406. — 1er mars 1897. — 17 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un acide guayacolsulfonique et de ses sels consistant à attaquer le guayacol solide ou fondu, par l'acide sulfurique concentré à froid, et chauffer ensuite le mélange entre 70 et 80° C.

On peut aussi introduire le guayacol dans l'acide sulfurique préalablement chauffé et maintenu à la température de réaction.

Description. — On mélange à froid 1 partie de guayacol pur avec 1 à 3 parties d'acide sulfurique concentré.

On opère avec précaution de manière que la température ne dépasse pas 80° C On isole l'acide sulfoconjugué par les moyens usuels, par exemple par l'intermédiaire du sel de baryum d'où l'on déplace ensuite l'acide libre par l'acide sulfurique ou que l'on transforme en sel.

L'acide libre est incristallisable ; il ne distille pas sans décomposition.

Procédé de préparation d'éthers monoalcoylés au moyen des éthers dialcoylés des phénols diatomiques. Addition au brevet 78910. E. Merk à Darmstadt. — (Br. allemand M., n° 14011. — 27 avril 1897. — 18 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'éthers monoalcoylés des phénols diatomiques consistant à remplacer comme agent de saponification les solutions alcooliques d'alcali (brevet 78910 et première addition M. 13322), par le chlorure d'aluminium avec ou sans le concours d'un agent de dilution.

Description. — A la dissolution de 100 kilogrammes d'éther pyrocatéchine diéthylique dans 80 kilogrammes de benzine, on ajoute 80 kilogrammes de chlorure d'aluminium. En chauffant doucement, la réaction se déclare bientôt. On l'entretient en chauffant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

La masse épaissie est agitée avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ; on en élimine le benzène par entraînement à la vapeur d'eau ; l'éther pyrocatéchine mono-éthylique (guayacol éthylique ou guayacol) distille ensuite. On le purifie par rectification dans le vide.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PHOTOGRAPHIE

Révélateur photographique, par Hauff, à Fenerbach près Stuttgart (Wurtemberg), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 261967. — 7 décembre 1896.—16 mars 1897.)

Objet du brevet. — Emploi des orthoamidophénols monoalkylés ainsi que des orthoamidophénols carboxyalkylés comme révélateurs photographiques.

Description. — Exemple :

1°) Monoéthyl-o amidophénol	1	Carbonate de potasse	3
Sulfite de soude	10	Eau	100
2°) O-oxyphénylglycine	1	Carbonate de potasse	5
Sulfite de soude	10	Eau	100

Photographie sur tissus, par Clarke, rep. par Delom. — (Br. 261259. — 13 novembre 1896. — 17 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'épreuves photographiques sur tissus.

Description. — Tremper le tissu dans une solution faite avec

Gomme	4,65 gr.
Chlorure (?)	0,97 »
Eau	113,36 »

Puis on sensibilise avec une solution de 10 grammes de nitrate d'argent dans 80 centimètres cubes d'eau distillée.

ÉCLAIRAGE ET CHAUFFAGE

Nouveau procédé de préparation des supports des oxydes métalliques pour l'incandescence par le gaz, par Compagnie continentale d'incandescence. — (Br. 255691. — 20 avril 1896. — 30 juillet 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper du coton en écheveau dans une solution d'oxyde de thorium, tricoter, puis incinérer le manchon ainsi obtenu, retremper dans une solution d'oxydes de zirconium et de lanthane, etc., laisser sécher, flamber au chalumeau.

Filament nouveau pour lampes électriques incandescentes, par Mare, rep. par Chassevent. — (Br. 258919. — 23 juillet 1896. — 11 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de filaments pour lampes électriques incandescentes consistant à imprégner un fil végétal avec une solution d'un sel de métaux rares.

Description. — Prendre un fil végétal, de lin, par exemple, après nettoyage; l'imprégner d'une solution d'un sel organique de terres rares, soit seul, soit mélangé à un autre sel.

Le sel fournit par carbonisation un carbonate, ou de l'oxyde et du carbone. Le filament carbonisé est retrempé dans une solution concentrée, puis séché, et recuit dans le vide par le courant électrique. — On peut encore faire une pâte de papier de lin; après dessiccation, l'imprégner de la solution des sels, puis passer à la filière, carboniser en vase clos, puis retremper dans la solution saline. Le sel organique employé de préférence est le citrate qui se prépare en traitant une solution d'azotate de thorium et de cérium, dans la proposition de 99 parties du premier pour 1 partie du second, par le citrate d'ammoniaque. On lave, sèche et conserve pour l'emploi. Le citrate se dissout dans le citrate d'ammoniaque, la solution obtenue est concentrée jusqu'au point voulu.

Perfectionnement dans la fabrication des manchons ou corps incandescents pour lampes à gaz à incandescence, par Duke, chimiste à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258698. — 5 août 1896. — 25 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire des manchons plus solides et plus durables en les trempant dans une solution d'un sel tel que le chlorure de baryum après avoir fait brûler le tulle ou autre tissu, puis à soumettre à haute température pour faire fondre le sel en question.

Nouveau liquide pour éclairage dit le : « *quenoxyde* », par Quennoy, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 258914. — 14 août 1896. — 2 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Mélange constitué par 90 parties d'alcool et 10 parties d'huile légère ou lourde (?)

Corps à incandescence pour éclairage au gaz à incandescence, par Buddens, rep. par Becker. — (Br. 238747. — 8 août 1896. — 26 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Emploi de platine finement divisé pour empêcher l'éruption de la flamme à travers le manchon et pour permettre au gaz de s'allumer automatiquement.

Le platine divisé est obtenu par réduction du chlorure comme d'habitude.

Procédé d'utilisation des déchets de meunerie et de charbon de tous genres, par Neffgen, rep. par Jaffeux. — (Br. 259682. — 14 septembre 1896. — 4 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire une pâte avec des déchets, des silicates et de la chaux, et transformer en briquettes, sécher dans un courant d'air chaud à 100° pour durcir la surface et permettre au produit de pouvoir être transporté.

Nouveau composé pour l'éclairage au gaz par incandescence, par R. DE RUYTER-HOLLIUS, rep. par GUDMANN. — (Br. 261783. — 1er décembre 1896. — 8 mars 1897.)

Objet du brevet. — Composé pour lampe à incandescence par le gaz constitué par un mélange de différents produits réfractaires, de sels alcalino-terreux, de minium, de thorium ou zirconium.

Description. — On mélange ensemble :

Magnésie	15 parties	Pâte de porcelaine	7 parties
Asbeste pulvérisée	2 —	Sulfate de chaux	1,5 —
Chaux	1 —	Oxyde de thorium ou de zirconium ou leur mélange	1,5 —
Sulfate de baryte ou minium ou leur mélange	3,5 —		

MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Masse pierreuse artificielle, par DENNER, rep. par BLÉTRY. — (Br. 258310. — 23 juillet 1896. — 10 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un mélange destiné à la fabrication de blocs, d'agglomérés, consistant en déchets de pierres ou roches additionnés de magnésie et de chlorure de magnésium.

Description. — On prend :

Déchets de pierre (granit, syénite, basalte) Sable quartzeux, graviers etc.	40 parties
Magnésie	6 à 20 —

On mélange à une solution de chlorure de magnésium à 20° B. en quantité suffisante pour le but à atteindre.

Si l'on désire préparer des couches minces, on prend 20 à 30 parties en poids de magnésie avec du chlorure de magnésium à 20° B. en une bouillie épaisse, on y ajoute les matières colorantes nécessaires et environ 20 parties de marbre en poudre.

Procédé de fabircation de pierre artificielle, par GRUNHUTT. - (Br. 259224. — 28 août 1896. — 15 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Traiter la matière destinée à faire de la pierre artificielle par l'acide carbonique et la vapeur d'eau.

Procédé de fabrication de pierres artificielles, par KLEBER à Sarrebrück, rep. par BLÉTRY. — (Br. 259253. — 28 août 1896. — 15 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de pierres artificielles consistant à mélanger de la chaux calcinée avec du sable ou des pierres réduites en poudre et avec des carbonates alcalins, à comprimer fortement la masse après l'avoir humectée, et sécher ensuite la pierre non achevée qui en résulte, enfin à saturer avec de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau.

DIVERS

Procédé de nettoyage des objets en fer et en acier, par Dr FŒCHE, rep. par BLÉTRY. — (Br. 258396. — 27 juillet 1896. — 14 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Traiter les objets avec une solution d'acide fluorhydrique à 2 °/₀ environ.

Procédé de fabrication de plaques de verre pour la gravure. la copie sur pierre, zinc, cuivre, laiton, par LOEHLER, fabricant à Mannheim et MULLER, xylographe. — (Br. 258552. — 1er août 1896. — 20 novembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une couverture opaque blanche sur plaques de verre pour la gravure, caractérisé par ce fait que l'on recouvre la plaque d'une couche de collodion iodé, que l'on traite cette couche, d'abord par une solution de nitrate d'argent, puis avec un révélateur, puis par une dissolution de sublimé et finalement par une dissolution d'albumine,

Le dessin étant reporté sur cette plaque au moyen d'une copie sur papier dont on suit le trait avec une pointe, on fait enfin un report sur cuivre, sur pierre ou sur zinc.

Procédé destiné au traitement des maladies de la vigne, et en particulier du black Rot, par MARROY, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 259213. — 26 août 1896. — 12 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Sorte de bouillie bordelaise à base de cuivre, d'alcool, de savon noir, d'essence de térébenthine et de goudron.

Description. — On mélange ensemble :

Alcool dénaturé	9 litres	Savon noir ou vert	2,750 k.
Essence de térébenthine	360 gr.	Sulfate de cuivre	500 gr.
Goudron végétal	30 —		

On dissout le savon dans l'alcool, puis on ajoute l'essence de térébenthine et le sulfate de cuivre. On fait 100 litres avec ce mélange et de l'eau, enfin on ajoute 30 grammes de goudron végétal à 9 litres de la bouillie. On emploie ce produit à raison d'une partie pour 18 parties d'eau.

Poudre pour nettoyer, par LEGLUDIC, rep. par ARMENGAUD. — (Br. 259390. — 2 septembre 1896. — 18 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Préparation d'une poudre pour nettoyer, constituée par de la chaux, de la silice et de l'alumine.

Description — Les proportions indiquées sont :

Chaux	46 parties
Alumine	38 —
Silice	16 —

(Cette poudre ne serait-elle autre chose que de la brique pilée ?)

Fabrication d'un nouveau produit pouvant remplacer la vulcanite, le bois, ou autres matières dures et susceptible d'autres applications, par Société dite Kuma limited, rep. par Assi et Genès. — (Br. 259417. — 3 septembre 1896. — 21 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre au tamisage et au broyage les refus de la préparation de la fécule de pomme de terre. Le produit tamisé est blanchi ou teint, puis séché et réduit en poudre fine, et enfin fortement comprimé.

Composé chimique (?) dénommé « *Eau de la Capitale* » **destiné à enlever la peinture sur bois et autres matières,** par Lefèvre et Dœrflinger, rep. par Faugé. — (Br. 259808. — 18 septembre 1896. – 6 janvier 1896.)

Objet du bervet. — Solution alcaline de bois de Panama.

Description. — On fait bouillir ensemble :

Eau	75 parties
Panama	1,25 —
Sel de soude	1,25 —

On ajoute 25 centilitres de soude caustique.

Composition ignifuge pour l'extinction des incendies, par Raymond, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 260696. — 23 octobre 1896. — 2 février 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un ignifuge qui ne présente aucun avantage sur ses devanciers et dont voici du reste la formule.

Description. — On prend :

Eau	1 000 parties	Borax	4 0060 parties
Carbonate de soude anhydre	80 à 120 —	Soude caustique	150 à 200 —
Carbonate d'ammoniaque	75 à 100 —	Chlorhydrate d'ammoniaque	200 à 280 —
Acide oléique	quantité variable		

Suivant l'mportance de l'incendie projeter au mélangeur dosimétrique Laurons.

Couleur non corrosive préservatrice et réfractaire, par The non corrosive, preserving and fire resisting Paint Cie Limited de Christchürch Nouvelle-Zélande, rep. par Fayollet. — (Br. 260740. — 26 octobre 1896. — 2 février 1897.)

Objet du brevet. — Couleur destinée à appliquer sur bois, fer et plaques de blindage.

Description. — Cette couleur est composée de :

Acide sulfurique	7 grammes	Térébenthine	4 grammes
Ammoniaque	3 —	Chlorure de cuivre	1 —
Chlorure de zinc	1 —	Nitrate de mercure	1 —
Cyanure de potassium	1 —	Huile de lin cuite	1/2 livre
Oxyde de bismuth			

L'oxyde de bismuth est ajouté en quantité suffisante pour former une couleur de la consistance ordinaire.

Nouveau produit dénommé « *Papprolithe* » **pour le revêtement sans solution de continuité des planchers, plafonds, toitures** etc., par Kramer, à Einndel près Chemnitz (Allemagne), rep. par Matray. — (Br. 261139. — 10 novembre 1896. — 15 février 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un nouveau produit consistant dans le mélange de résidus de fabrication du papier avec du chlorure de magnésium et des substances absorbantes.

Description. :

Résidu de la fabrication du papier	10 %
Chlorure de magnésium	60 %
Eau	30 %

On ajoute à ce mélange des matières inertes telles que argile, silice, terre d'infusoires, liège, tourbe, tan, sciure de bois, papier, asbeste, etc. Pour employer, délayer avec de la magnésie ou du carbonate de magnésie.

Nouveau système de pâte et ses applications à la décoration extérieure, par Beillon et Reynaud, à Marseille. — (Br. 261793. — 1er décembre 1896, — 8 mars 1897.)

Objet du brevet. — Mélange pour la décoration extérieure des bâtiments composé de plâtre, pâte à papier, colle forte et alun, sorte de stuc additionné de papier.

Description :

Plâtre	66 parties	Eau	16 parties
Pâte à papier	10 —	Colle forte	6 —
Alun	2 —		

Nouvelle composition pour nettoyer les métaux dénommés le « *Brillant soldat* », par Richner à Bois-Colombes (Seine). — (Br. 262024. — 9 décembre 1896. — 16 mars 1897.)

Objet du brevet. — Mixture composée de tripoli et d'eau, additionnée de savon, d'acide oxalique et d'acide sulfurique, etc.

Description. — Un litre de ce produit est composé de :

Savon	35	Savon d'oléine	35
Tripoli	330	Acide sulfurique	5
Acide oxalique	10	Sanguine	3
Essence de mirbane	1	Eau chaude	790

(La vulgaire eau de cuivre composée d'acide oxalique et de tripoli ou de terre pourrie est bien préférable.)

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication d'un nouveau sel à base de potasse et de manganèse dit « Acerdols », par Fœrster, 67, rue de Rome (Paris). — (Br. 262558. — 26 décembre 1896. — 2 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un nouveau sel cristallin auquel l'auteur attribue la formule $MnO^4K^2,2KHO$ qui résulte de l'oxydation sur sole d'un mélange de potasse caustique et de manganèse pulvérisé.

Procédé de fabrication des dérivés de la pyridine de la tétrahydroquinoléine et de leurs homologues, par Turner et Cie, Fabricants de produits chimiques, à Queensferry (Angleterre), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 262601. — 21 octobre 1896. — 3 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de production de dérivés de la pyridine et de la tétrahydroquinoléine en faisant réagir ces bases sur les phénols, les éthers phényliques, les oxacides, les nitrophénols, les nitroacides.

Description. — On fait réagir les deux corps en présence, molécule à molécule, à chaud ou à froid, en présence d'un agent de dissolution.

Exemple : 12,400 kil. de gaiacol sont dissous dans 8,500 kil. de pipéridine dans un appareil à reflux. Après un certain temps le produit devient solide. On fait cristalliser dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole. Les aiguilles obtenues sont blanches, fusibles à 79°-81°.

Procédé de fabrication des acéto-dérivés des amines aromatiques simples, par Matheson et Cie, rep. par Fayollet. — (Br. 262808. — 5 janvier 1897. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre un sel d'amine à l'action d'un acétate tel que l'acétate de soude, par exemple ; il y a formation d'une amide.

Description. — *Exemple* : On prend :

Chlorhydrate d'aniline	129 parties
Acétate de soude	82 à 84 parties

Les sels sont bien desséchés. On les chauffe dans un récipient à reflux vers 125° C. en agitant. On maintient la température douze à vingt-quatre heures, on laisse refroidir, on reprend par l'eau froide et l'acétamide reste insoluble. On la fait cristalliser dans l'alcool méthylique ou la benzine, etc.

Perfectionnement dans la fabrication et la purification de l'azotate d'ammoniaque, par Fairley, rep. par Thirion. — (Br. 262851 — 6 janvier 1897. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer l'azotate d'ammoniaque par l'action d'un sel ammoniacal sur un azotate alcalin.

Description. — On chauffe à 110° en agitant :

Sulfate d'ammoniaque	132 parties
Azotate de sodium	170 »

L'addition d'une très petite quantité d'eau facilite la réaction. Quand la température est 110° C., on chauffe trois à cinq minutes. On traite par l'alcool méthylique à 85-93 °/₀ contenant 0,5 °/₀ d'ammoniaque. L'alcool dissout l'azotate d'ammoniaque et un peu d'azotate de sodium. On filtre sur du sulfate d'ammoniaque pour enlever l'azotate de sodium et on distille pour obtenir l'azotate d'ammoniaque. On peut obtenir le sel en question par un procédé analogue à celui de Solvay. On sépare l'azotate d'ammoniaque en soumettant la liqueur à un froid de — 15° C. L'azotate d'ammoniaque cristallise, tandis que l'azotate de sodium reste en solution.

Perfectionnement dans la production industrielle du cyanure de potassium, par Martin, à Colombes (Seine). — (Br. 262949. — 11 janvier 1897. — 15 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir l'azote atmosphérique sur du formène dans une cornue contenant des corps poreux préalablement métallisés par du platine, du titane, du vanadium, du magnésium.

Cert. d'add. du 4 mars 1897. — 15 juin 1897. — (Br. 262949).

Objet du brevet. — Emploi de l'électricité ou du carbure de calcium dont on extrait l'acétylène par action de la vapeur d'eau au rouge. Cet acétylène à l'état naissant réagit sur le gaz ammoniac et donne de l'acide cyanhydrique (?)

Procédé pour enrichir et pour décolorer les jus tanniques, par Cerych, rep. par Nauhardt. — (Br. 262890. — 8 janvier 1897. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'électrolysation des jus tanniques soit dans le compartiment de l'anode, soit dans un compartiment central disposé entre les deux électrodes. Emploi d'anodes métalliques attaquables en vue de la décoloration de l'extrait tannique par le dépôt métallique qui se forme.

Description. — Le jus chaud obtenu dans une batterie de diffusion circule par les chambres des anodes d'un appareil construit dans le genre des osmogènes ; de l'eau chaude traverse en sens inverse le compartiment des cathodes. On emploie des cathodes en cuivre et des anodes en charbon, et comme diaphragmes du parchemin. Le courant est de 8 volts. L'extrait ainsi traité contient pour 100 parties de matière sèche 5 à 10 °/₀ de tannin de plus qu'avant le traitement.

Nouveaux produits saturés d'acétylène et leur emploi comme source d'acétylène, par Barillot et Leclaire. — (Br. 262836. — 5 janvier 1897. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Combinaisons d'acétylène et de composés organiques non saturés tels que : acétone, etc., obtenues en soumettant ces corps et l'acétylène sous une pression de 2 à 10 atmosphères.

Procédé d'obtention du sulfate de cuivre, par Roos, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 263036. — 13 janvier 1897. — 20 avril 1897.)

Objet du brevet. — 1° Transformation du cuivre en azotate ; 2° Récupération des produits gazeux ; 3° Production du sulfate de cuivre par addition d'acide sulfurique en quantité calculée à l'azotate ; 4° Régénération des produits liquides après précipitation du cuivre par un carbonate alcalino-terreux. Produits renvoyés à la fabrication.

Procédé et appareil pour le traitement des résidus de compression et d'extraction de graines de fruits gras et oléagineux, de bois fournissant des extraits colorants ou des acides tanniques et de la sciure de bois, pour en extraire l'acide acétique de bois d'un haut degré, de l'alcool méthylique, du goudron de bois et de charbon, par Dr Rolof Jœrgensen, à Prague (Autriche), rep. par Matray. — (Br. 263077. — 4 janvier 1897. — 21 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement de différents résidus ligneux de diverses provenances dans le but d'en obtenir un acide acétique à haut rendement et les autres produits fournis par la distillation du bois, consistant à chauffer ces résidus dans une chaudière à fermeture hermétique et pourvue d'un tuyau de sortie des gaz, tout en les maintenant en mouvement constant à l'aide d'un agitateur approprié. Il est important que la chaudière et l'agitateur soient construits de telle sorte que la transmission de la chaleur du foyer à travers le fond de la chaudière se fasse constamment d'une manière simultanée et continue sur la plus petite parcelle de matière traitée, afin que le tout se lie incomplètement et que l'eau s'échappe avant le début de la distillation à sec proprement dite, ce qui produit un acide acétique à haut degré, tout en augmentant dans une grande proportion son rendement quantitatif comparativement à celui que l'on obtient par la distillation sèche du bois.

Procédé perfectionné pour l'extraction du soufre du sulfate de chaux, par Clauss, Baranoff et Hildt, rep. par Chassevent. — (Br 263253 — 20 janvier 1897. — 26 avril 1897.)

Objet du brevet. — 1° Réduction du sulfate de chaux ; 2° Décomposition du sulfure de calcium par l'acide carbonique en présence de la vapeur d'eau ; 3° Décomposition de l'hydrogène sulfuré par une suffisante quantité d'air de manière à obtenir $H^2O + S$ en faisant passer le mélange de H^2S et d'air d'abord sur une couche réfractaire, puis sur un mélange d'oxyde de fer ou de manganèse poreux placé dans un four sur des plaques perforées.

Procédé de fabrication d'éthers alkylés de l'acide o-sulfamine-benzoïque et d'acide o-sulfamine-benzoïque anhydre, par Kolbe, rep. par de Mestral. — (Br. 263258. — 20 janvier 1897. — 26 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la combinaison de procédés partiels suivants : A) Oxydation d'o-sulfamidotoluène ou d'un mélange d'o et p-sulfamidotoluène pour former l'acide sulfamine-benzoïque — séparation des acides o et p par précipitation fractionnée ou par leur différence de solubilité dans l'eau. — B Transformation de l'acide o-sulfamine-benzoïque en éthers alkylés, en chauffant avec une faible quantité d'acides minéraux en solution, autant que possible, absolument alcoolique — C) Transformation de l'éther formé en son anhydride par chauffage à 100-110° ou traitement en solution alcaline au dixième.

Préparation industrielle de l'oxygène et de l'azote, par Etard, 14, rue Monsieur le Prince (Paris). — (Br. 263468. — 27 janvier 1897. — 3 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'oxygène et de l'azote par les permanganates, et, secondairement, de ce permanganate ; application de la décomposition des permanganates par les alcalis bouillants.

$$2MnO^4K + 2KHO = 2MnO^4K^2 + H^2O + O.$$

La solution de permanganate de potasse concentrée dégage de l'oxygène vers 125°. La réaction est réversible, il suffit de laisser refroidir et de faire varier la pression pour réabsorber l'oxygène de l'air et laisser l'azote libre. (Ce procédé ne nous paraît pas constituer un progrès sur les méthodes actuellement connues dans lesquelles on emploie le manganèse pour la production de l'oxygène au moyen de l'oxygène de l'air. Celle de Tessier du Motay et de Maréchal donnait, pour les mêmes proportions, le double d'oxygène.

Procédé de préparation et de dissolution à froid de la gélatine, par Saint-Clermont et Quignard, rep. par Casalonga. — (Br. 263586. — 30 janvier 1897. — 6 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la gélatine pulvérisée 2 % de chlorure de calcium, de sodium et autres.

Cert. d'add. du 30 janvier 1897. — 5 juin 1897. — (Br. 263586.)

Objet du brevet. — Emploi de l'acide tartrique et citrique, et extension du brevet à l'albumine (l'emploi de l'acide tartrique et citrique est depuis longtemps connu.)

Procédé perfectionné de production d'ammoniaque, par Dr Mechner, à Charlottenbourg (Allemagne), rep. par Dumas. — (Br. 263623. — 1er février 1897. — 6 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que les vapeurs cyanogénées produites dans un four électrique au moyen d'un mélange d'alcali, d'alcalino-terreux ou de leurs carbonates, de charbon et d'air atmosphérique sont condensées dans un récipient rempli de coke pour être décomposées en ammoniaque par de la vapeur d'eau en laissant comme résidu un mélange de carbonate et de charbon utilisable pour une nouvelle opération.

Procédé de préparation de combinaisons chimiques d'amidon et de gomme avec la formaldéhyde, par Prof Classen, rep. par Thirion. — (Br. 263715. — 3 février 1897. — 10 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de combinaisons d'amidon de toutes provenances et de farines contenant de l'amidon ainsi que de substances analogues et gommes avec de l'aldéhyde formique,

consistant à faire réagir ces substances les unes sur les autres suivant leur nature, à la température ordinaire ou à une température plus élevée sous pression, et à chauffer ainsi pendant vingt-quatre heures à 120° C. pour les faire réagir une seconde fois, après quoi on traite de nouveau les combinaisons ainsi obtenues avec de l'aldéhyde formique et ensuite avec de l'eau ou autres dissolvants du formol pour les débarrasser des dernières traces de ce dérivé et sécher. Au lieu de formaldéhyde on peut employer des substances susceptibles de donner naissance à ce corps.

Description. — *Exemple* : Arroser 5 kilogrammes d'amidon quelconque dans un récipient hermétiquement fermé avec un excès d'aldéhyde formique à 40 °/₀, soit 1,5 lit. à 2 litres. Agiter, laisser en contact cinq à six heures à la température de 100 à 120° C., laisser refroidir. On recommence à chauffer vingt-quatre heures, vu la quantité considérable d'aldéhyde libre, à la même température de 120° C. Pulvériser la masse, agiter à nouveau avec 1 5 lit. à 2 litres d'aldéhyde formique et répéter l'opération. Pour éliminer l'aldéhyde, on traite par de l'eau ou un autre dissolvant, du méthylol, et l'on fait sécher à 100°.

Procédé nouveau de fabrication du phosphore au four électrique au moyen de phosphates naturels ou de scories de déphosphoration, par Gin et Leleux, 28, rue de Saint-Pétersbourg (Paris). — (Br. 263782 — 6 février 1897. — 11 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer dans un four électrique un mélange de phosphate de chaux et de charbon.

Descrption. — *Exemple* : Introduire dans un four électrique un mélange de phosphate avec 1/4 de coke, le tout bien pulvérisé et intimement mélangé. Chauffer jusqu'à masse pâteuse et fermer toutes les issues ; le phosphore distille.

Procédé de fabrication du rubis artificiel, par Gin et Leleux. — (Br. 263784. — 6 février 1897. — 11 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un mélange de sesquioxyde de chrome et d'alumine au four électrique et à faire passer les vapeurs du produit formé dans des chambres de refroidissement. Ce procédé ne donne que des cristaux microscopiques. Pour obtenir de gros cristaux. on fait arriver dans le tube de refroidissement en même temps que dans le creuset froid un mélange d'air humide et d'acide chlorhydrique, ou bien on projette dans le creuset de la cryolite ou du fluorure d'aluminium.

Procédé pour la fabrication d'acide oxalique, par Zacher, négociant et chimiste, à Hambourg (Allemagne), rep. par Faber. — (Br 263822. — 8 février 1897. — 23 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer l'acide oxalique en vase clos dans le vide, après avoir séché les matières cellulosiques et enlevé l'air qu'elles contiennent.

Procédé de préparation d'une matière polissante par des moyens céramiques, par Schirm et Lessing, rep. par Nauhardt. — (Br. 264097. — 10 février 1897. — 24 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du sable quartzeux avec un fondant.

Description. — Fondre 6 parties de sable quartzeux avec 1 partie de fondant, mouler en employant de l'eau et chauffer.

Nouveau procédé pour produire les azotates, par Knop, rep. par Delom. — (Br. 264134. — 17 février 1897. — 25 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre un azotate avec du charbon, en présence d'un excès d'alcali.

Description. — Mélanger, en agitant, 31 kilogrammes de coke avec 120 kilogrammes de soude caustique fondue, diviser le mélange en fusion et laisser refroidir ; fondre ensuite dans une chaudière munie d'un agitateur 300 kilogrammes de nitre avec 120 kilogrammes de soude caustique à 90 °/₀ ; on ajoute peu à peu, en agitant la masse, du coke en morceaux. La réaction a lieu en trois ou quatre heures, le rendement est presque théorique.

Procédé pour l'utilisation du lupin, par Schowel, fabricant à Magdebourg-Ludenbourg, rep. par Grimon et Kastler. — (Br. 264404. — 25 février 1897. — 2 juin 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé consistant à obtenir les albumines des lupins grâce à l'action d'un liquide acidulé, de telle sorte que le liquide peptonisant est renouvelé pour opérer la peptonisation ; 2° Les grains de lupin gonflés par le procédé ci-dessus sont arrosés de mélasse sans avoir été préalablement séchés, de manière à pouvoir les transformer en tourteaux pour le bétail.

Description. — Traiter les lupins, une fois lavés, soit en entier, soit en morceaux, avec une nouvelle eau acidulée ou encore avec de la mélasse acidulée étendue d'eau ayant une richesse en acide (acide sulfureux ou autre) d'environ 2°, d'après Ludersdorff, et à une température de 55° C. Chaque traitement par une liqueur acidulée dure deux heures. On filtre chaque fois le liquide que l'on extrait après chaque traitement. Le liquide obtenu peut être employé tel quel. Les graines de lupin gonflées après le traitement ci-dessus sont immergées dans une solution de mélasse chaude épaisse. L'alcalinité de la mélasse sature l'acidité du lupin qui est facilement séché et employé comme aliment pour le bétail.

Préparation de potasse bleutée, par André, rep. par Assi et Genès. — (Br. 264499. — 27 février 1897. — 5 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à évaporer une lessive de potasse jusqu'à consistance sirupeuse, puis à y introduire du chlorure de cobalt.

Nouveau procédé de fabrication du phosphore donnant comme sous-produits de l'acétylène et de l'hydrogène, par Collardeau, rue Hippolyte Lebas, 6, Paris. — (Br. 264703. — 6 mars 1897. — 11 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer au four électrique du phosphure et du carbure de

calcium par l'action du charbon sur du phosphate tribasique de chaux. Traité par l'eau, il y a dégagement d'hydrogène phosphoré et d'acétylène. Si on additionne le mélange de phosphate de chaux et de charbon avec de la chaux et du charbon, on a presque tout le phosphore à l'état de phosphure.

Description. — Traiter au four électrique un mélange de phosphate tribasique de chaux (310 parties) et de charbon (110 parties). Le produit de la réaction jeté dans l'eau donne de l'acétylène et de l'hydrogène phosphoré. Si on ajoute au mélange ci-dessus 12 parties de charbon et 56 parties de chaux vive, on obtient à peu près tout le phosphore à l'état de phosphure. Les proportions sont, dans ce cas, de 310 parties de phosphate de chaux, 260 de chaux vive et 160 de charbon.

Pour obtenir le phosphore, on décompose par la chaleur en le faisant passer à travers un tube chauffé au rouge et contenant du charbon, l'hydrogène phosphoré produit. Il y a production de phosphore et d'hydrogène. On peut aussi traiter un mélange de phosphure de calcium, de phosphate de chaux et de silice. On a :

$$5PCa^2 + 2P^2O^8Ca^3 + 16SiO^2 = 9P + 16SiO^3Ca.$$

Enfin on peut décomposer le phosphure par la silice.

Procédé d'imitation d'os, de corne, etc., par Griessmayer, à Anspach (Allemagne), rep. par Matray. — (Br. 264504. — 27 février 1897. — 5 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter du sable par de la potasse caustique, puis à fondre et enfin ajouter de la poudre d'os pour obtenir la consistance voulue.

Description. — Moudre 3 parties en poids de sable non absorbant et 2 parties de potasse caustique. On tamise plusieurs fois jusqu'à consistance de farine. On fond, on laisse refroidir, puis on pulvérise. On cuit alors avec de l'eau, soit 5 à 6 parties d'eau bouillante pour 1 partie de poudre; on maintient à l'ébullition jusqu'à ce que tout soit dissous, et on remplace l'eau au fur et à mesure de son évaporation ; quand la masse file comme de la gomme, on clarifie. On ajoute à la solution chauffée à 60° C., 1 partie de poudre d'os pour 4 parties de solution en remuant pendant quatre jours; lorsqu'on a obtenu la consistance voulue, on moule. On badigeonne les moules de chlorure de calcium. Quand les objets sont retirés de ces derniers, on les imprègne de chlorure de calcium, on les sèche; au bout d'un jour, on les trempe encore dans un bain du même chlorure pendant un jour, puis on les retire et sèche. On peut colorer la masse.

Lessive Phénix perfectionnée et ses moyens de fabrication, par Picot, rep. par Blétry. — (Br. 264763. — 8 mars 1897. — 15 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de lessive Phénix, consistant à mélanger ensemble et sécher de la soude caustique, du silicate de soude, de l'oléine et une sauce particulière composée de savon de résine.

Description. — On prend :

Lessive de soude Solvay	1 000	kilogrammes
Silicate de soude à 38° B	450 à 480	»
Soude caustique à 38° B	175 à 165	»
Souce	170 à 165	»
Oléine	30 à 25	»

La sauce est faite avec :

Fucus	100	kilogrammes
Résine	80 à 100	»
Soude caustique	60 à 70	»

On fait bouillir de manière à obtenir une liqueur marquant 1,014 à 1,020 de densité, soit 2 à 3° B.

Procédé d'utilisation des résidus de fabrication de la soude à l'ammoniaque et de l'acide sulfurique avec production simultanée d'acide chlorhydrique et de sulfate de fer ou de cuivre, par Ricard, à Forgues (Vaucluse). — (Br. 264750. — 6 mars 1897. — 15 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le chlorure de calcium avec de l'oxyde ferrique au rouge sombre. Il en résulte du ferrite de chaux et de l'acide chlorhydrique.

$$Fe^2O^3 + CaCl^2 + H^2O = Fe^2O^2CaO + 2HCl.$$
$$Fe^2O^3CaO + 2AzH^4Cl = Fe^2O^2 + CaCl^2 + (AzH^4)^2O.$$

On peut décomposer le ferrite de chaux en le chauffant avec du charbon en vase clos à basse température.

$$Fe^2O^3CaO + 3C = 2Fe + CaO + 3CO.$$

Le produit est un mélange de charbon, de chaux et de fer très divisé. Le produit peut servir à décomposer le chlorure d'ammonium. Le fer très divisé donne, avec l'acide sulfurique, du sulfate. Le peroxyde de fer peut être décomposé par le charbon et le fer utilisé à la décomposition du chlorure d'ammonium.

$$Fe + 2AzH^4Cl + H^2O = FeCl^2 + (AzH^4)^2O + 2H.$$

Le chlorure de fer est ensuite transformé en sulfate.

Procédé de préparation des acétanilide et acétololuide, par Matheson et Cie, rep. par Fayollet. — (Br. 264801. — 9 mars 1897. — 15 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer sous pression de l'aniline ou de la toluidine avec de l'acide acétique à bas degré.

Description. — *Exemple* : On prend 1 partie d'aniline et 1 1/2 à 1 3/4 partie d'acide acétique à 10°. On à 150-160° C., sous pression pendant trente heures. Au bout de ce temps on isole chauffe l'acétanilide par les procédés ordinaires.

Préparation industrielle du cyanure de potassium par l'action du ferrocyanure sur le sulfocyanure de ce métal, par ÉTARD, 14, rue Monsieur le Prince (Paris). — (Br. 264871. — 12 mars 1897. — 16 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter du ferrocyanure de potassium par du sulfocyanure, suivant la réaction :

$$Fe(CAz)^6K^4 + CAzSK = FeS + 5CAzK + C^2Az^2.$$

Description. — On fait fondre ensemble les deux produits bien secs. Pour augmenter le rendement, on peut traiter d'après l'équation :

$$\frac{Fe(CAz)^6K^4}{368} + \frac{CAzSK}{97} + \frac{CO^3K^2}{138} + \frac{2C}{24} = FeS + 7CAzK + 3CO.$$

Procédé d'épuration de l'orthotoluolsulfochlorure, par MAJERT et EBERS, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 264893. — 11 mars 1897. — 18 juin 1897.)

Objet du brevet. — Le para et l'orthotoluolsulfochlorure ne peuvent se séparer par distillation fractionnée ; cependant on y arrive par la méthode suivante.

Description. — On retire par distillation dans le vide 30 à 40 parties en poids du mélange contenant 70 % d'orthotoluolsulfochlorure et 30 % du dérivé para. Le produit de la distillation contient de l'orthosulfochlorotoluène presque chimiquement pur. On refroidit le résidu et on retire par cristallisation 10 à 12 parties de paradérivé que l'on sépare du liquide et duquel on distille à nouveau l'orthodérivé, et ainsi de suite.

Nouveau préservatif et désinfectant préparé avec le méthanal et procédé pour le produire, par GOEHLE, à Berlin, rep. par DUMAS. — (Br. 264951. — 13 mars 1897. — 22 juin 1897.)

Objet du brevet. — Produit composé de méthanal et de sucre de canne ou autre.

Description. — Chauffer à l'ébullition, par exemple de la lactose avec la moitié de son poids d'eau, et un peu d'aldéhyde formique ; puis on ajoute la quantité d'aldéhyde formique correspondant à la formule (?) et on laisse reposer quelques heures, puis on évapore à 70° C. On peut dissoudre le sucre dans la moitié de son poids d'eau, ajouter un sel haloïde égal à deux équivalents de sucre. On fait dissoudre à chaud, on ajoute l'aldéhyde aqueux et on évapore dans le vide.

Procédé électrolytique de préparation du phosphore, par BOBLIQUE, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 264997. — 15 mars 1897. — 15 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer par voie électrolytique du phosphure de fer fondu obtenu par fusion du phosphate de chaux et d'un sel de fer. Ce phosphure contient 17 % de phosphore. Ce dernier est entraîné par un courant de gaz inerte.

Procédé de fabrication d'une nouvelle classe de produits de condensation de tannin et de formaldéhyde, par MERCK, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 264997. — 15 mars 1897. — 22 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du tannin avec un excès de formaldéhyde sous pression.

Description. — Chauffer pendant plusieurs heures à 96° dans un récipient à pression convenable : 5 parties, par exemple, de tannin, avec 1 partie d'aldéhyde formique ou avec la quantité équivalente de la solution aqueuse à 40 %. On obtient de cette façon des dérivés du quercitron et du quebracho

Perfectionnement dans la fabrication de couleurs composées de blanc de zinc et d'oxyde d'autres métaux, par HAMPE, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 265501. — 26 mars 1897. — 5 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Préparation de couleurs à bases métalliques consistant à préparer un mélange intime de sulfate de zinc déshydraté et d'un ou plusieurs des métaux formant des oxydes qui le colorent, à ajouter le mélange ainsi obtenu à du charbon finement pulvérisé, puis à soumettre le tout à une température maintenue à 650°.

Description. — On obtient une couleur verte à nuance bleue lorsqu'on emploie le sulfate de cobalt ; on mélange :

Sulfate de zinc cristallisé.	1 000 kgr.
Sulfate de cobalt.	6 kgr., 160

ou bien 12,330 kil., 15,400 kil., ou 30,800 kil. de ce dernier.

On peut prendre le sulfate de nickel et de cobalt dans les proportions de 9 kilogrammes de sulfate de nickel et 30,900 kil. de celui de cobalt ou 15 kilogrammes de sel de nickel et 46,200 kil. de sel de cobalt pour 1 000 kilogrammes de sulfate de zinc. Avec le sulfate de manganèse et de cobalt, on a des nuances olives, avec le sulfate de nickel seul des couleurs verdâtres, et des nuances jaunes ou brunâtres avec celui de manganèse seul.

Procédé de préparation d'alcool éclairant, par HEMPEL, rep. par GRIMONT et KASTLER. — (Br. 265025. — 16 mars 1897. — 22 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner l'alcool d'un carbure pour en augmenter le pouvoir éclairant.

Description. — Traiter 1 partie de naphtaline par 3 à 6 parties d'essence de térébenthine jusqu'à dissolution de la naphtaline. On distille à une température assez élevée ; puis, après distillation, tout le produit est chauffé au bain-marie, et on ajoute 2 à 6 parties d'alcool pour une du produit distillé).

Procédé d'extraction des cétones cycliques des huiles provenant de la distillation des bois, par KESTNER, à Bellevue, près Giromagny (Haut-Rhin), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 265536. — 30 mars 1897. — 8 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les huiles débarrassées des phénols par une solution

concentrée d'acide chlorhydrique, puis à distiller à la vapeur d'eau qui entraîne les cétones. On redistille pour enlever les cétones solubles dans l'eau. De ce produit on retire deux cétones à odeur de menthe, l'une, $C^8H^{14}O$ bouillant à 191°, dont l'oxime fond à 102°,5 et l'autre, $C^7H^{10}O$ bouillant à 192°, fondant à 110° et dont l'oxime fond à 121°,5 C.

Procédé consistant à retirer et à purifier le chlorure ammonique qui se trouve dans les eaux-mères d'où l'on a séparé le bicarbonate de soude dans le procédé à l'ammoniaque, par Rouma, 13, rue Lemercier (Paris). — (Br. 265583. — 1er avril 1897. — 12 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à évaporer les liqueurs ammoniacales, puis à chauffer dans un récipient en fer, à oxyder le fer contenu dans la solution, à le précipiter et faire cristalliser.

Description. — On concentre les liqueurs jusqu'à ce que le sel ammoniac commence à cristalliser. On fait bouillir dans un récipient en fer, ce qui donne lieu à un dégagement de gaz ammoniac. On fait passer un courant d'air pour peroxyder le fer et on précipite l'oxyde ferrique par une petite quantité d'ammoniaque. Le sel marin, qui n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose.

Procédé pour la fabrication rapide, sans danger, et économique de la céruse, par Buneau, 5, avenue des Ternes (Paris). — (Br. 265615. — 2 avril 1897. — 12 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer de l'azotate de plomb par du carbonate de soude.

Description. — On sature avec du minium une solution d'acide azotique, et l'on précipite par du carbonate de soude.

Procédé d'emmagasinage sous l'état solide de l'acide sulfurique dans une matière inerte, par Couher, 67, rue de Chabrol (Paris). — (Br. 265122. — 18 mars 1897. — 26 juin 1897.)

Objet du brevet. — Introduire dans l'acide sulfurique des composés cellulosiques, puis on récupère l'acide avec de l'eau. Le produit s'appelle *Noir sulfureux*.

Perfectionnement apporté aux tours de Glover, par Rohrmann, fabricant, et Niedenfuhr, ingénieur chimiste, à Krauschwitz (Allemagne). — (Br. 265136. — 18 mars 1897. — 26 juin 1897.)

Objet du brevet. — Appareil caractérisé par ce que le remplissage est partagé en deux parties superposées. Celle du bas, les gaz y entrant en premier lieu et se trouvant simultanément en contact avec des liquides et des surfaces solides, agit comme condensateur de fumée et peut être retirée et nettoyée indépendamment de la partie supérieure, par suite d'un espace libre entre les deux divisions accessibles par une ouverture d'entrée.

Couleurs d'imprimerie ou de peinture ou mélanges de couleurs, par Gentele, rep. par Delage. — (Br. 265202. — 30 mars 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter la couleur sur de la farine ou de la cellulose, pâte à papier, que l'on réduit en poudre après coloration.

Encre dite de l'avenir, par Gottlieb, 43, rue Spontini (Paris). — (Br. 265576. — 1er avril 1897. — 10 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'une encre consistant à mélanger ensemble 1 litre d'encre et 200 grammes d'alcool. Cette encre sèche vite.

Préparation de di-chloroxypurines alcoylées, par Bœhringer fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 265834. — 8 avril 1897. — 22 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir des radicaux alcooliques halogénés sur les sels de chloroxypurine. Le sel peut être sec, en solution aqueuse ou alcoolique ; suivant le nombre de molécules de radical halogéné, on peut remplacer l'hydrogène dans un ou deux groupes AzH de la dichloropurine. On peut remplacer les radicaux halogénés par des agents d'alcoylation, tels qu'un sulfate d'alkylé, etc.

Description. — *Exemple* : 1°) 40 grammes du sel neutre de plomb de la dichloroxypurine ($PbC^5Az^4OCl^2$ à l'état sec sont chauffés en vase clos pendant douze heures avec 30 grammes d'iodure de méthyle et 150 centimètres cubes d'éther à 100-110°. On fait cristalliser dans l'alcool. Aiguilles fusibles à 187° ; 2°) 1 kilogramme de dichloroxypurine, 4 litres d'eau, 700 gr. de potasse caustique sont dissous. On ajoute un volume d'alcool et on laisse refroidir. On additionne de 700 parties d'iodure de méthyle, laisse reposer vingt-quatre heures et refroidir dans un réfrigérant à glace pendant dix-huit heures ; on obtient le dérivé β.

Procédé de fabrication d'acide tribenzoylgallique, par Chemische Fabrik Grunau, Landshoff et Meyer, rep. par Chassevent. — (Br. 266108. — 17 avril 1897. — 2 août 1897.)

Objet du brevet. — Traitement de l'acide gallique en solution alcaline par le chlorure de benzoyle, purification par cristallisation après traitement par l'eau bouillante.

Description. — 18,8 kil. d'acide gallique, 50 litres d'eau, 100 kilogrammes de glace, 22,5 kil. de potasse caustique dissoute dans 50 litres d'eau sont mélangés. On agite à l'abri de l'air, on ajoute après solution 42,5 kil. de chlorure de benzoyle. Le précipité est repris par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

Procédé perfectionné de production de sulfate de cuivre, par Savage, rep. par de Mosenthal (Brevet anglais du 3 novembre 1896). — (Br. 265664. — 5 avril 1897. — 13 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Faire agir l'acide sulfurique sur le cuivre en présence du nitrate de soude.

Description. — Cuivre, 56 kilogrammes, acide sulfurique, 168 kilogrammes, nitrate de soude, 84 kilogrammes. Chauffer ; lorsque la solution est saturée de cuivre, on la fait cristalliser.

Production d'alcali, soufre, acide sulfureux et hyposulfite par le traitement combiné de sulfate alcalin et de plâtre, par de Baranoff et Hildt, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 265761).

Objet du brevet. — Réduction par le charbon du sulfate double $2Na^2SO^4CaSO^4$ obtenu en chauffant à 100° le mélange des deux sulfates avec une quantité suffisante d'eau pour obtenir la glaubérite qui, en

se solidifiant, enveloppe le restant du sulfate de soude et le charbon en poudre nécessare à la réduction, soit 6 parties de charbon.

Description. — Après avoir obtenu le produit indiqué ci-dessus, on réduit la masse en poudre et on chauffe en vase clos, de manière à obtenir $CO^2 + Na^2S + CaS$. On retire le sulfure de sodium ; celui de calcium est décomposé par l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré qui se dégage sert à réduire le plâtre en sulfure de calcium ; l'acide sulfureux qui se produit sert à transformer le sulfure alcalin en hyposulfite et soufre.

Nouveau procédé de fabrication des cyanures alcalins et autres dérivés cyaniques, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 265854. — 8 avril 1897. — 22 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer au rouge le phospham en présence d'un carbonate alcalin.

$$PAz^2 + 2CO^3K^2 = PO^4K^2H + 2CAzOK$$

Si l'on met du charbon, on obtient un cyanure.

Description. — On prend : phospham, 6 kilogrammes, carbonate de potassium, 19 kilogrammes, charbon pulvérisé, 1,500 kil. En remplaçant le charbon par du fer (800 grammes), on obtient du ferrocyanure. En ajoutant 4 kilogrammes de soufre et 1 kilogramme de charbon, on produit un sulfocyanure. On peut employer : phospham, 6 kilogrammes, oxalate neutre de potasse desséché, 15 kilogrammes.

Nouveau procédé de décomposition des nitrates alcalins ou alcalino-terreux en nitrites et ammoniaque, par Taquet et Belleville (Br. 264711. — 6 mars 1897. — 11 juin 1897).

Objet du brevet. — Production de nitrates par réduction des nitrites par l'électricité. Les anodes sont en métal attaquable par l'acide azotique tel que : aluminium, plomb, cuivre. Si la réaction se prolonge, il y a production d'oxyde et d'ammoniaque.

Production industrielle de l'ortho-chlorophénol, par Hazar Flamand, à Boulogne (Seine). — (Br. 265901. — 10 avril 1897. — 23 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chlorer l'acide paraphénolsulfonique et à décomposer le sulfo par la chaleur.

Description. — On chlore l'acide paraphénolsulfonique à une température de 40° à 50° ; quant à l'acide sulfo-conjugué, on l'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur le phénol à 100-110°. Le dérivé sulfoné chloré étant préparé, on le transforme en sel que l'on décompose à 180°, ou bien on opère sur l'acide libre.

Procédé de fabrication économique de cyanures et de leurs dérivés et autres composés azotés, par Lance et Bourgade, rep, par Chassevent. — (Br. 265932. — 12 avril 1897. — 26 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir un mélange d'hydrogène, d'azote et d'ammoniaque sur du charbon.

Description. — Pas d'indications techniques.

Composé fluoro-cuprique destiné au traitement de la vigne et autres plantes, par Surre et Gazal, rep. par Armengaud aîné — (Br. 265949. — 13 avril 1897. — 28 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Composé constitué par une dissolution de carbonate de cuivre dans de l'acide fluorhydrique; c'est, en somme, un fluorure de cuivre.

Description. — Dissoudre dans de l'eau 6 kilogrammes de sulfate de cuivre et précipiter par 1 kilogramme de carbonate de soude dissous dans l'eau. On sépare le précipité et on le dissout dans l'acide fluorhydrique, on concentre et ajoute du talc.

Procédé d'extraction d'huile de tourbe, par Eisenberg, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 265975. 13 avril 1897. — 28 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire bouillir la tourbe de Liman (près d'Odessa) puis évaporer le jus. La matière grasse monte à la surface du liquide et on la sépare.

Fabrication du carbone de diamant provenant du carbure de calcium, par d'Humilly de Chevilly. — (Br. 266009. — 1er mars 1897. — 30 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'augmentation des cristaux de diamant en maintenant le carbure de calcium à la température du four électrique pendant un temps assez long pour obtenir des cristaux suffisamment gros (L'auteur prétend qu'une partie de carbure de calcium se décompose en carbone et en calcium. Cette hypothèse n'est pas conforme à la vérité, puisque l'on retrouve toujours du diamant dans les résidus de la préparation du carbure de calcium. La production du diamant s'explique par un phénomène de dissolution du carbone dans le carbure et sa proportion est d'autant plus grande que la température est maintenue le plus longtemps possible. Du reste, l'opinion de l'auteur n'est pas plus exacte que ce qu'il dit en affirmant que M. Moissan avait le premier volatilisé la chaux. C'est Cler qui, le premier, l'a volatilisée en 1881 au four électrique, ainsi qu'on a pu le constater à l'exposition d'électricité.

Procédé de préparation de laques noires, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 266070. — 16 avril 1897. — 30 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les amidonaphtols en colorants noirs, en produisant des combinaisons disazoïques primaires en présence de matières inertes telles que sulfate de baryte, kaolin, amidon, etc. De cette manière, on obtient des laques stables et très noires.

Production d'hydrogène carburé aromatique fluoruré en solution aqueuse, par Valentiner et Schwartz, à Leipzig, rep. par Mennous. — (Br. 266155. — 20 avril 1897. — 5 août 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un diazo-dérivé de la phénétidine, puis à décomposer ce dérivé par l'acide fluorhydrique.

Description. — *Exemple* : Diazoter 10 kilogrammes de phénétidine avec 22 kilogrammes d'acide

chlorhydrique, 20 kilogrammes d'eau et 5 kilogrammes de nitrite de sodium. Le diazochlorure ainsi obtenu est décomposé par l'acide fluorhydrique. On décante l'huile, on sature d'eau et on distille. Liquide jaunâtre à odeur agréable aromatique anisée, bouillant à 197° et se solidifiant à + 17°.

Procédé d'enrichissement des sables monazites pauvres en oxyde de thorium, par Buddens, rep. par Nauhardt. — (Br. 266217. — 22 avril 1897. — 7 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre le sable avec de la potasse pour transformer l'acide phosphorique qui y est contenu en phosphate soluble, il suffit de laver pour enlever le phosphate.

Procédé pour éliminer l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré de l'eau ammoniacale, par Friedmann, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 266308. — 24 avril 1897. — 11 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de l'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré des eaux ammoniacales des usines à gaz consistant à chauffer ces eaux à 94°-97°. Il y a dissociation du carbonate d'ammoniaque, dont l'acide carbonique réagit sur le sulfure, et met l'hydrogène sulfuré en liberté. Le procédé peut être mis en pratique dans un appareil à colonnes de construction quelconque.

Procédé de préparation de l'acide orthotoluolsulfonique et orthosulfobenzoïque par oxydation de l'orthothiocrésol, par Hauff, fabricant de produits chimiques et Faverbach, près Stuttgart (Würtemberg), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 266476.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder l'orthothiocrésol par le permanganate de potasse en solution alcaline.

Description. — *a) Acide toluosulfonique.* — Thiocrésol, 12 kilogrammes, lessive de soude à 40 %, 15 kilogrammes, permanganate de potassium, 32 kilogrammes, eau, 1 000 kilogrammes. On chauffe jusqu'à ce que la coloration rouge ait disparu, on filtre, on neutralise et on vaporise jusqu'à dessiccation.

b) Acide orthosulfobenzoïque. — Thiocrésol, 12 kilogrammes, lessive de soude à 10 %, 13 kilogrammes, permanganate de potassium, 64 kilogrammes, eau, 20 000 kilogrammes.

FILATURE

Blanchiment de tous textiles végétaux, par Perrachon, à Lyon, rep. par Brocard. — (Br. 260677. — 28 octobre 1896. — 1er février 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Passer dans un bain contenant 20 % de soude, faire bouillir pour dégraisser, puis dans un bain à 60°C. contenant pour 100 kilogrammes de marchandise, 15 % de silicate de soude, 30 % de chlorure de chaux et 1/2 % de soude ordinaire. Après sortie de ce bain, passer en bain bouillant à 20 % de soude, 10 % de savon, laver et aviver avec un bain formé de 5 % d'acide sulfurique et 20 % d'acide chlorhydrique et laver. Pour pâte à papier, supprimer le bain de soude et de savon, passer en bain froid à 8 % de bisulfite acidulé avec 1 % d'acide sulfurique. Ne pas aviver.

Desription. — Se trouve exposée dans le résumé ci-dessus.

Procédé de blanchiment par l'acide sulfureux, par Floquet et Bonnet, rep. par Armengaud jeune. — Br. 263251. — 20 janvier 1897 — 26 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'acide sulfureux dans le vide.

Fabrication d'un produit de blanchiment, par Salo Wohle et Andrew Clarke Irwing, à Highgate (Angleterre), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 264721. — 6 mars 1897. — 12 juin 1897.)

Objet du brevet. — Produit applicable au blanchiment de fibres animales et pour séparer la graisse, et, en général, applicable à tous les articles, excepté ceux de coton et de lin.

Description. — 10 kilogrammes de fil d'Albizzia amara sont trempés dans 55 litres d'eau chaude, mais pas bouillante, on ajoute un peu de glycérine, d'oleine, de paraffine, d'essence de térébenthine, d'acide citrique ou tartrique, employer (1/2 à 1 %) ajouter quelquefois 5 à 10 % de mélasse de canne. On pile des fruits de sapin (quelquefois avec les noyaux), sinon on prend les fèves d'accacia commun ou des marrons d'Inde que l'on écrase et mêle à l'extrait d'Albizzia. On chauffe à 70° C. sans dépasser 80° à 85°C., on passe au filtre et on additionne le liquide d'une quantité suffisante d'ammoniaque telle que le papier rouge de tournesol ne bleuisse pas.

Procédé de nitrification sous forte tension des fils et des tissus en coton, soie, surah ou laine, blanchis ou lavés, par Scheulen, à Barmen, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 265395. — 26 mars 1897. — 5 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les fils ou tissus dans l'acide nitrique à 40°-42° pour coton et 35° pour laine pendant trois minutes, en les tendant fortement, et à les laver ensuite en les maintenant tendus.

Procédé pour soustraire la soie artificielle à l'action de l'eau, par Strehlnert, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 265892. — 10 avril 1897. — 3 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Addition à la liqueur dissolvant la nitro-cellulose d'une certaine quantité d'aldéhyde formique, acétique, benzoïque, de paraldéhyde ou autres dérivés analogues.

Description. — On emploie une proportion d'aldéhyde égale à 15 % du poids de la nitro-cellulose.

TEINTURE, APPRÊT, IMPRESSION, PAPIERS PEINTS

Perfectionnement dans la production du rouge de paranitraniline, par The Clayton aniline Co, rep. par Lombard Bonneville. — (Br. 262750. — 2 janvier 1897. — 9 avril 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement dans la production du rouge de paranitraniline consistant, avant de teindre le coton, à le soumettre à la mercerisation.

Description, — Pour cela, le coton est trempé dans une solution de soude à 20°B., puis lavé et passé

en β-naphtol et, enfin en paranitraniline diazotée. On peut additionner le bain de teinture d'huile pour rouge, gélatine, gomme adragante, etc.

Procédé pour obtenir par endroits l'effet d'un lustre soyeux et durable sur coton ou sur lin par la voie de l'impression, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 262982. — 11 janvier 1897. — 20 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir en dessins un lustre soyeux blanc ou coloré dans la mercerisation d'étoffes de coton ou de lin à l'état de tension, par impression directe de soudes caustiques épaissies avec ou sans addition de mordants ou de matières colorantes, réservage de l'effet produit par la mercerisation en imprimant des substances paralysant l'effet mercerisant des soudes caustiques et qui agissent, d'une part, par coagulation (de l'albumine, de la caséïne, etc.) d'autre part, par neutralisations ou enveloppement protecteur (sels d'alumine, sels de zinc, sels de manganèse, de chrome, etc., acide organiques, oxydes solubles dans les alcalis) avec ou sans addition de mordants et de matières colorantes.

Description. — Comme exemple de quelques couleurs à imprimer appropriées. Voici une couleur de mercerisation pour impression directe.

	British gum	70 grammes
	Soude caustique à 40° B.	930 »
	Amidon	100 »
ou		
	Soude caustique à 40° B.	2 000 »
	Eau d'albumine	1 000 à 700 grammes
	Eau adragante diluée	300 grammes

Il n'est pas nécessaire de vaporiser, car il est avantageux de pouvoir enlever ultérieurement l'albumine ou les substances d'enveloppement.

Moyen de rendre imperméables les tissus, de telle sorte qu'ils peuvent résister à la pluie pendant un temps relativement long, par Martin, à Sault de Vaucluse (Vaucluse). — Br. 263034. — 15 janvier 1897. — 20 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les tissus dans un mélange maintenu chaud de gélatine, savon, résine, alun et eau.

Description. — On prend : gélatine, 600 parties, savon, 600 parties, résine élastique, 250 parties, faire fondre le tout dans 16 litres d'eau bouillante et 1 litre de vinaigre. Ajouter ensuite 800 grammes d'alun par petites portions, maintenir l'ébullition un quart d'heure. Laisser refroidir à 50°, plonger les tissus qu'on laisse imprégner, retirer, égouter, suspendre sans tendre, sécher à l'ombre.

Perfectionnement dans la fabrication des tissus imperméables, par The Publishing, advertising and trading syndicate, rep. par de Mestrol. — (Br. 263068. — 13 janvier 1897. — 16 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imperméabiliser les tissus avec du celluloïd en étendant une pellicule de celluloïd en solution sur du papier de report et en le transportant sur le tissu. La pellicule est, pour cela, recouverte d'un dissolvant et appliquée sur le tissu à imperméabiliser, réunissant ainsi les deux corps ensemble ; on lave ensuite pour enlever le papier (Le procédé nous paraît dangereux pour ceux qui porteront ces tissus).

Procédé servant à l'impression électrique des tissus quelconques par l'utilisation des rayons X en combinaison avec les pôles magnétiques de la source d'un courant électrique continu, par Pokoloff, rep. par Nauhardt. — (Br. 263163. — 18 janvier 1897. — 23 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce qu'une bande ou ruban imbibé de chlorhydrate d'aniline ou d'un autre liquide approprié passe à l'intérieur d'une boîte fermée et intérieurement revêtue d'un drap noir, entre une bande de gélatine sans fin passant sur des cylindres rotatifs et portant le dessin à imprimer, et un ruban d'acier reliant deux inducteurs alimentés par une source de courant continu, de façon que le dessin de la bande gélatineuse est fixé sur la bande de toile qui passe par un tube de Tesla à haute tension voltaïque disposé à l'intérieur de la bande de gélatine et que ce dessin est fixé d'une façon durable sur la bande de toile par les pôles magnétiques du ruban d'acier.

Production de colorants disazoïques noirs sur la fibre au moyen de naphtylène-diamine 1 : 5 ($\alpha_1\alpha_3$) et 1 : 8 ($\alpha_1\alpha_4$), par Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 263365. — 22 janvier 1897. — 30 avril 1897.)

Objet du brevet. — Le brevet français, N° 233383 du 6 novembre 1893, indique la préparation des disazoïques par action de la naphtylène-diamine 1 : 5 sur les diazos diamines primaires ; en prenant comme amine primaire la primuline ou un autre diazo de la même série de la déhydrothiotoluidine, on obtient de belles teintes noires très solides.

Description. — Le coton est teint à environ 4 % de primuline, et l'on diazote sur fibre. 10 kilogrammes de marchandise à poids sec sont introduits dans un développateur constitué par 0,2 kil. de chlorhydrate d'$\alpha_1\alpha_3$ naphtylène-diamine dissous dans 150 kilogrammes d'eau, on remue une demi-heure, lave et sèche. Si on remplace l'$\alpha_1\alpha_3$ naphtylène-diamine par son isomère 1 : 8 ($\alpha_1\alpha_4$), on obtient un noir de nuance plus verte. Avec leur mélange le ton noir est plus neutre.

Procédé pour la production de teintes solides sur la fibre à l'aide de colorants directs, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 264364. — 23 février 1897. — 2 juin 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre avec des colorants directs tels que le noir diamine brun, diamine diazotable, etc., contenant un ou plusieurs groupes amidés primaires libres, et à développer les teintes en bain acide, neutre ou alcalin, avec des diazos tels que, par exemple, les composés

diazoïques de l'aniline, nitraniline, nitrotoluidine, amidoazobenzol, déhydrothiotoluidine, naphtylamine.

Nouveau procédé pour charger la soie et la chape, par Röttgen, rep. par Thirion. — (Br. 263463. — 26 janvier 1897. — 3 mai 1897.)

Objet du brevet. — La soie ou la chape écrue est traitée par du bichlorure d'étain, puis est passée en bain acide, neutre ou alcalin à chaud, et, enfin, est immergée dans une solution de zinc, fer, chaux, etc.

Description. — On passe la soie ou la chape écrue ou à moitié entièrement décreusée, en écheveaux ou en pièces teintes au noir, pendant une heure et demie dans un bain de bichlorure d'étain à 30°B., puis on passe à l'hydroextracteur pour récupérer l'excès de sel d'étain. Ensuite, on traite par un bain acide, neutre ou alcalin légèrement chauffé d'un phosphate soluble à 3°-5°B: après avoir été traitées une heure à une heure et demie, on les lave ; puis on passe sur un bain de fer, de zinc, de chrome ou d'étain ou de leur mélange de 3° à 5°B. à froid ou à chaud. On laisse une heure, on lave et traite au silicate, puis en bain acidulé ; on laisse pendant une heure.

Liquide dit « bain lyonnais » destiné à l'avivage des couleurs des fibres textiles teintes, par Faye, rep. par Rabelloud. — (Br. 263509. — 6 janvier 1897. — 5 mars 1897.)

Objet du brevet. — Emploi d'une décoction ou infusion de végétaux (?) pour aviver les couleurs.

Procédé pour production de couleurs solides sur coton mercerisé, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 263739. — 4 février 1897. — 11 mai 1897.)

Objet du brevet. — Production de nuances avec ou sans éclat de soie sur coton mercerisé, consistant à teindre le coton, mercerisé à l'état tendu ou à l'état ordinaire dans un bain froid contenant des alcalis caustiques, au moyen de brun noir, vert italien, noir solide, noir Vidal, cachou Laval, etc.

Description. — Dissoudre le colorant dans un peu d'eau chaude, et ajouter la solution à un bain de teinture froid contenant 50 kilogrammes de soude caustique et 100 litres d'eau. Introduire le coton bien mouillé à froid, tendu ou non, laisser 6 à 10 heures dans le bain et le manipuler de temps en temps en ayant soin qu'il soit bien immergé. On tord, rince, essore et sèche à la façon ordinaire.

Procédé d'application des phénols, des amines et des hydrocarbures de la série aromatique dans la teinture et l'impression des fibres végétales, comme substitut complet ou partiel du savon dans le lavage et le dégommage et comme produit substitutionnel ou additionnel des mordants gras employés à la préparation des tissus à teindre ou à imprimer, par Neue Augsbaurgerkartunfabrick, à Angsbourg, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 263814. — 6 février 1897. — 13 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du phénol comme substitut du savon pour le dégommage des tissus.

Description. — *Exemple :* 9 kilogrammes de phénol sont ajoutés à 4 000 litres d'eau en remplacement de 16 kilogrammes de savon, on peut opérer à 75°. On peut aussi supprimer le chlorage. Le phénol est susceptible de remplacer la bouse de vache ; additionné de savon, il nettoie également bien les étoffes teintes ; un simple chlorage suffit.

1° *Application au savonnage au large.* — 1re cuve, 5 grammes de sel d'antimoine, 10 grammes de craie pour 1 litre d'eau ; 2e cuve, eau ; 3e ou 4e cuve, 1 kilogramme de phénol pour 4 000 litres d'eau (reponchonner avec la même quantité) ; 5e cuve, eau ; 6e cuve, phénol comme pour la 4e ; 7e et 8e cuve, eau. Les étoffes passent directement du savonnage au large dans la machine à sécher, ou la machine à foularder contenant une solution de 1 kilogramme de chlorure de chaux à 5°B. pour 80 litres d'eau. On emploie, selon le besoin, 1 kilogramme de phénol au lieu de 16 kilogrammes de savon par cuve.

2° *Application au savonnage des écheveaux.* — 15 litres d'eau de savon à 150 grammes par litre, 300 grammes phénol brut ; eau, 50 litres. On savonne généralement en montant quatre cuves n° 1, 75°C. ; n° 2, 62° 1/2 : n° 3, 50°C. : n° 4. 31° 1/4 ; n°5, 1 000 grammes de phénol et 500 litres eau sans savon. Chauffer à 25°C. On peut n'employer que de l'eau. Savonner aussi les fonds blancs d'après n° 2, les carreaux d'après n° 3, en lavant et séchant les premiers directement, et en chlorant les seconds avec 1 kilogramme de chlorure de chaux à 5°B. dans 10 litres d'eau.

3° *Application du phénol comme mordant gras.* — *a)* Mordant gras, huile pour rouge turc, 45 grammes par litre. — *b)* Mordant gras, 45 grammes ; phénol, 20 grammes par litre.

Procédé de teinture à froid et dans le vide de la laine, de la soie, et autres matières textiles, simples ou mélangées, par les couleurs diamines, les couleurs d'aniline, etc., par Floquet et Bonnet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 263903. — 9 février 1897. — 17 mai 1897).

Objet du brevet. — 1° Teintures à froid dans le vide par paradiamines avec ou sans diazotation ; 2° Teinture de préférence avec couleurs d'aniline précédée d'un mordançage à l'acide sulfureux.

Cert. d'add. du 23 mai 1897, 2 juillet 1897 (263903.)

Objet du brevet. — Application du vide aux mordançages et apprêts, emploi du sulforicinate d'ammoniaque suivi ou non d'une application de sel d'alumine, emploi de tous mordants, même l'eau oxygénée.

Procédé pour donner au coton non étiré un grand éclat soyeux, par Ahnert, à Barcelone, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 263912. — 9 février 1897. — 17 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer d'abord le coton en bain de savon concentré chaud, puis dans une lessive alcaline, laver et neutraliser par un acide.

Description. — Passer le coton préalablement bouilli dans un bain de savon à 40°B. puis plonger deux heures et demie à trois heures dans un bain alcalin chaud à 25°-30°B. et concentrer à 25°-35°B. par de la soude ou de la potasse caustique, laver et neutraliser avec de l'eau froide acidulée à 2°B. avec HCl ou SO^4H^2, laver et blanchir ensuite.

Procédé perfectionné de traitement des fibres et des matières fibreuses ou textiles en vue d'en améliorer l'aspect et le fini et de faciliter l'opération de la teinture, par SCHNEIDER, à Rivershill Ashton on Mersey, Comté de Chester (Angleterre), rep. par DUMAS. — (Br. 264539. — 1er mars 1897. — 8 juin 1897.)

(Patente anglaise du 2 septembre 1896, nº 19128).

Objet du brevet. — Emploi du sulfure de sodium ou de potassium avec addition d'alcool éthylique, méthylique, huiles sulfurées ou oxydées, benzine, naphte, térébenthine, pour mordancer les textiles.

Description. — On prépare un bain contenant une quantité suffisante de solution de sulfure de sodium ou de potassium à 20 $^0/_0$ avec 10 $^0/_0$ d'un dissolvant indiqué ci-dessus. Ce dissolvant reste à la partie supérieure du bain et le tissu qui y est immergé trouve d'abord ce dissolvant; la matière grasse ou la gomme qu'il contient se trouve dissoute avant de pénétrer dans le bain alcalin où il est immergé quelques minutes de manière qu'il se sature, puis le tissu devra être étendu pour qu'il ne se rétrécisse pas, et on lavera à l'eau. On peut employer la solution sous forme de pluie au lieu d'avoir recours à l'immersion.

Procédé pour produire un brillant soyeux sur les fibres et tissus végétaux par le mercerisage sans tension, par SOCIÉTÉ ANONYME DE BLANCHIMENT, TEINTURE ET IMPRESSION. — (Br. 264646. — 1er mars 1897. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les fibres ou tissus végétaux avec une solution de soude caustique additionnée d'éther, essences, alcools, hydrocarbures. On peut, avec ce procédé, n'employer des solutions qu'à 20 $^0/_0$.

Description. — Les proportions du mélange sont de 20 parties de soude caustique et 50 parties d'éther; dans ces conditions, la contraction est de 4 $^0/_0$ tandis que le mercerisage produit une contraction de 25 $^0/_0$. On peut vaporiser, ce qui accroît le mercerisage.

Cert. d'add. du 28 avril 1897. — 19 août 1897. — (264546).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'additionner le liquide de bain de sulfocyanure d'ammonium.

Description. — On trempe le coton dans la solution suivante. Pour 100 litres de bain, on prend : 95 à 99 litres de lessive de soude à 20-40°B., 1 à 1/2 litre d'éther sulfurique, 1 à 1/2 de sulfocyanure d'ammonium fondu. Vaporiser à haute ou basse pression suivant la nature et l'état de la matière.

Procédé de teinture mi-laine en bain acide avec des matières colorantes azobasiques, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 264579. — 2 mars 1897. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Emploi de composés polyazoïques basiques ayant comme composant une base aromatique ammonium, ou d'amido benzylamine, ou dérivant de l'action des safranines diazoïques ou de diazoalkylsafranines sur les phénols, amidophénols, naphtols dioxynaphtalines ou amidonaphtols amines ou diamines.

Description. Exemple. Couleur mode. — 20,3 kil. pièces d'Orléans à 100 mètres. On prend 60 grammes rouge mi-laine M.F. (colorant diazoïque de triméthyl-m-amidophénylammonium + m-toluidine + β-naphtol), 100 grammes jaune mi-laine A (colorant de triméthyl-m-amidophénylammonium et m-nitrobenzènazorésorcine), 40 grammes vert jaune mi-laine B (colorant de diazodiéthylsafranine et diméthylaniline), 2 kilogrammes de sulfate de sodium et 400 grammes d'acide sulfurique à 66°Bé. Entrer l'étoffe préalablement préparée et humectée à 50°C. porter au bouillon en une demi-heure, maintenir l'ébullition une demi-heure. On arrête la vapeur et l'on continue à teindre jusqu'à ce que le coton ait pris une teinte plus foncée que la laine, ainsi qu'il le faut pour ce genre d'étoffes.

Gris. — Pour 9 kilogrammes = 1 pièce de 45 mètres mi-laine Lanelli : 45 grammes jaune mi-laine A, 27 grammes rouge mi-laine M. F, 50 grammes mi-laine B : 9 grammes bleu mi-laine R (colorant diazosafranine + β-naphtol, 900 grammes sulfate de soude, 100 grammes acide sulfurique.

Brun. — Sur 9 kilogrammes = 1 pièce de 45 mètres mi-laine Lanelli, 215 grammes brun mi-laine A (colorant de triméthyl-m-amidophénylammonium et α-naphtylamine + γ-chrysoïdine) 67 grammes vert mi-laine B. ; 20 grammes rouge mi-laine M.F. ; 13 grammes mi-laine A. ; 9 bleu mi-laine R., 900 grammes sulfate sodique, 180 grammes acide sulfurique à 66°B. Entrer étoffe préalablement préparée à 80°C., élever à 85°C en demi-heure.

Couleur cuivre. — Sur 50 kilogrammes fil vigogne, 50 $^0/_0$ laine et 50 $^0/_0$ coton : 1,250 kil. brun mi-laine R., 5 kilogrammes sulfate sodique et 1 kilogramme acide sulfurique à 66°B. Entrer à 50°C. Immerger le fil préalablement lavé, porter au bouillon en demi-heure, teindre trois quarts d'heure tout en manipulant bien.

Fabrication de laques de tannin antimoine de colorants polyazo et azo basiques de safranines sur fibres végétales, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 264692. — 5 mars 1897. — 11 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre d'abord les colorants polyazoïques en question en un bain, au moyen de sels favorisant le tirage tels que le chlorure de sodium, le sulfate de soude, en y ajoutant en même temps des sels d'antimoine, et à traiter ensuite par des matières tannantes dans le même bain.

b) A teindre d'abord les colorants indiqués comme ci-dessus, et à traiter ensuite la fibre teinte dans le même bain, séparément l'un après l'autre ou simultanément avec du tannin et de l'antimoine.

Description. Exemple. Rouge sur 20 kilogrammes de coton en bourre. — Entrer le coton bien bouilli dans un bain chaud de 500 litres contenant 5 kilogrammes de chlorure de sodium, 400 grammes d'émétique et 400 grammes du colorant obtenu avec le m-amidotriméthylphénylammonium diazoté, la m-toluidine, rediazotation et copulation + β-naphtol; manipuler le coton une heure au bouillon. On le sort, puis on ajoute 800 grammes de tannin et 1 kilogramme d'acide acétique ; rentrer le coton, faire

bouillir pendant une demi-heure le tout en manipulant bien, essorer et sécher. On peut opérer de même avec le coton filé ou le satin de coton.

Procédé pour améliorer la fibre de coton, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 265009. — 15 mars 1897. — 22 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre le tissu après mercerisation.

Description. — Traiter le coton comme d'habitude avec soude à 27°B, passer ensuite en bain acide, puis neutraliser l'effet de la soude. Laver bien, puis porter la marchandise sur rames à tendre et à sécher. Pour éviter le rétrécissement, on peut également sécher, puis teindre après humectage.

Fabrication d'un produit d'apprêt à base de chlorure de magnésium, par Blumer, (Br. 265251. — 21 mars 1897. — 29 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit à base de chlorure de magnésium n'altérant pas les couleurs des étoffes, et non hygroscopique.

Description. — Faire bouillir 15 kilogrammes de chlorure de magnésium, 5 kilogrammes d'eau et 1 kilogramme de borax, pour obtenir une lessive bien neutre d'une part ; puis, on mélange, d'autre part, 17 kilogrammes d'amidon, 5 kilogrammes de farine de seigle avec 100 litres d'eau, on fait bouillir la matière, et on ajoute, en brassant, la lessive préalablement fabriquée.

Perfectionnement aux procédés du brevet n° 212082 du 13 mars 1891 pour teinture et impression avec l'aniline et autres amines, par Grawitz, 62, Boulevard Gambetta à Nogent-sur-Marne (Seine). — (Br. 265439). — 27 mars 1897. — 6 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Addition de chlorure de manganèse au bain d'imprégnation pour noir, et, d'autre part, faire varier la quantité d'agent préservateur proportionnel à la quantité d'aniline oxydée par le chlorate. L'addition de manganèse au bain a pour but d'augmenter la quantité d'acétate sans paralyser la formation du noir, addition pouvant aller jusqu'à un équivalent d'acétate pour un de sel d'aniline.

Description. — *Exemple* : Chlorhydrate d'aniline cristallisé 1 295, acétate de soude cristallisé 1 360, chlorure de manganèse 1 360 (un équivalent ou un peu plus), chlorate de soude cristallisé 355 ou un tiers d'équivalent, le reste en eau pour faire 13 kilogrammes. Dissoudre séparément l'acétate et le chlorure, mélanger les solutions à chaud, verser la solution du sel d'aniline, puis laisser refroidir avant d'ajouter la solution de chlorate. Si on ajoute 1 gramme de vanadate en solution au 1/200me, la fibre devient vert intense. Il vaut mieux employer un sel ferrique que le vanadate, soit un kilogramme de perchlorure de fer à 40°B. pour la quantité d'eau indiquée. Après leur séjour dans la chambre à oxydation, les cotons sont passés en eau bouillante de bichromate de soude à 2 ou 3 grammes par litre, en prenant 20 litres de bain par kilogramme de coton.

Procédé de fixation des couleurs dérivées de la houille, par Gassmann et société chimique des usines du Rhône, anciennement Gillard, Monnet et Cartier. — (Br. 265607. — 2 avril 1897. — 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Emploi du phénol, éthers phénoliques, huiles de créosote, amines comme aniline et ses dérivés méthylés pour imprimer avec épaississant. Ceci se rapporte aux couleurs basiques ou phénoliques.

Description. — *Exemple* : On prend 12 5 parties de couleur basique à 21 %, 12,8 d'acide acétique à 50 %, 3,5 de tannin dissous dans 35 parties d'acide acétique, 65 d'épaississant ; imprimer, vaporiser, émétiser, laver et savonner. Pour employer les amines comme solvants, on donne après émétisage un bain d'acide chlorhydrique à 15 grammes par litre pour enlever plus facilement l'amine.

Procédé d'amélioration de la couleur de la jute, par Shearer et O'Brien, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 265871. — 9 avril 1897. — 22 juillet 1897.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à immerger ou à asperger la jute avec de l'acide phosphorique, oxalique, sulfurique, ou chlorhydrique dilués.

Procédé pour donner au coton le toucher du fil, par Marot et Bonnet, rep. par Boromé et Julien. — (Br. 265936. — 12 avril 1897. — 26 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le coton par de l'ammoniure de cuivre additionné de soude ou de potasse ; la quantité de ces dernières est d'autant plus considérable que l'excès d'ammoniaque est plus grand.

Description. — *Exemple* : Sulfate de cuivre 150 grammes par litre, ammoniaque du commerce, soude caustique à 25°B. dans 2 litres d'eau. Ajouter successivement, 2 litres d'ammoniaque, 4 litres de solution de cuivre et 4 décilitres environ de solution de soude. Passer le coton en pièces ou en écheveaux tout mouillé dans le bain jusqu'à mordançage en cuivre, ce que l'on reconnaît à l'aspect de plus en plus bleu, relever le coton, ajouter 2 décilitres de soude, replonger de nouveau, l'enlever, ajouter 15 centilitres de soude ; l'oxyde bleu se recouvre d'un brillant particulier ; laver à grande eau, puis passer en solution chlorhydrique et laver.

Procédé de production de combinaisons diazos stables, par Actien Gesellschaft fur anilin Fabrikation. — (Br. 266032. — 15 avril 1897. — 30 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger une solution de diazo concentrée avec de la terre d'infusoires en quantité suffisante. Le produit est séché à la température ordinaire et peut être pulvérisé. On peut évaporer dans le vide à basse température en présence de terre d'infusoires. Le produit est stable et inexplosible. On ajoute la base aromatique à un excès d'acide minéral concentré, et on y introduit le nitrite solide ou en solution concentrée, ou l'inverse.

Description. — *Exemple* : 14 parties de nitraniline pulvérisée sont mélangées avec 22 parties d'une solution de 7,5 parties de nitrite de soude. On introduit dans 40 parties d'acide sulfurique à 50 %, on agite et refroidit bien, on ajoute 40 parties de terre d'infusoires, on sèche à la température ordinaire.

Nouveau procédé de mercerisage des textiles végétaux pour la teinture et l'apprêt, par BONNEVILLE, 194, rue Lafayette (Paris). — (Br. 266284. — 24 avril 1897. — 11 août 1897.)

Objet du brevet. — Imprégnation légère de la cellulose avec un corps gras et huileux de préférence, non miscible à l'eau et neutre à l'eau, tel que : alcools supérieurs, hydrocarbures, etc., puis introduire la fibre dans la soude à 30°B. ; on termine comme d'habitude. Pour aviver les couleurs du coton mercerisé, l'auteur indique l'acide citrique à 5 %.

Nouveau produit hydrofuge, par COMPAGNIE FRANÇAISE D'AMIANTE DU CAP, rep. par THIRION. — (Br. 266468. — 29 avril 1897. — 18 août 1897.)

Objet du brevet. — Combinaison intime de l'amiante sous toutes ses formes avec la paraffine.

Procédé de teinture en noir solide, par PETERSEN à Schweitzerhalle, près Bâle (Suisse), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 266477. — 29 avril 1897. — 18 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de teinture en noir solide sur fibres végétales ou animales au moyen du colorant polyazoïque du brevet, n° 257245 du 15 juin 1896 et cert. d'add. du 8 janvier 1897 ou de constituants analogues dérivés de paradiamine que l'on traite avec les dérivés diazoïques ou tétrazoïques des corps suivants : benzidine, tolidine, éthoxybenzidine, dianisidine, α-naphtylamine, β-naphtylamine, paranitraniline, amido-azobenzène ou amido-azotoluène, consistant à teindre dans un bain de teinture de la manière ordinaire, puis à rincer et à mettre ensuite en bain développateur constitué par une solution acide de diazo ou tétrazo. Après que cette solution est rendue neutre, la fibre y est remuée convenablement, puis lavée et séchée. Les développateurs sont ceux indiqués ci-dessus.

Description. — *Exemple* : Bain avec 1500 litres d'eau de 2,500 kil. de soude Solvay et de 2,5 kil. de colorant obtenu par diazotation d'une molécule d'acide benzidine monosulfonique de Griess. Ce tétrazo est combiné avec deux molécules d'acide γ-amidonaphtol monosulfonique; rediazotation, puis combinaison avec deux molécules de métaphénylène diamine. Le fil de coton qui a été bouilli dans l'eau est introduit dans le bain et amené à la température de 80°C., puis porté à l'ébullition et maintenu à cette température pendant une heure. Après un léger rinçage, on introduit dans le bain développateur composé, par exemple, de 500 litres d'eau froide et de la solution acide résultant de la diazotation d'un kilogramme de paranitraniline; additionner ce bain d'autant de carbonate de sodium qu'il faut pour neutraliser l'acide, remuer le fil de coton durant vingt minutes environ, rincer à fond et sécher. Noir très intense résistant au foulon, à l'eau à l'ébullition, etc.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS. — EXPLOITATION AGRICOLE

Poudre destinée à combattre l'oïdium, par COURENT à Esperaza (Aude). — (Br. 263500. — 1er février 1897. — 5 mai 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un anticryptogamique pour combattre l'oïdium au moyen du sulfate de cuivre additionné de coquillages et de graines de raifort pulvérisées.

Description. — On mélange ensemble : sulfate de cuivre, sulfate de fer, coquillages pulvérisés et semence de raifort.

Engrais métallurgiques mixtes, par ZUAZNAVAR, rep. par DUMAS. — (Br. 263990. — 1er février 1897. — 20 mai 1897.)

Objet du brevet. — Emploi des pyrites cuivreuses dont les cendres sont composées de sesquioxyde de fer 70 à 79 parties, silice 7 à 4, soufre 2,50 à 1, chaux 1,50 à 0,50, cuivre 0,50 à 0,10, humidité et divers 18,50 à 15,40. Ces cendres sont mélangées à des cendres de houille, des laitiers, des phosphates.

Description. — *Exemple* : 1°) On prend 20 parties de cendres de pyrites, 10 parties de minerai de fer carbonaté, 10 parties de scories de forges, 10 de cendres de houille, 50 de laitier de haut-fourneau. 2°) un tiers de cendres de pyrite, un tiers de phosphate précipité, un tiers de laitier.

Composé pour la destruction des vers blancs, des courtillières, du phylloxéra et des autres insectes nuisibles à l'agriculture, par LEGLUDIC, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 265192. — 20 mars 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Produit constitué par un mélange de schiste de benzine lourde et de naphtaline.

Description. — On mélange ensemble : 100 kilogrammes de schiste, 1 litre de benzine lourde et 1 kilogramme de naphtaline. Les schistes employés sont les schistes sulfureux ou boghead.

Antiphylloxérique, par SELTEY, rep. par NAUHARDT. — (Br. 265233. — 22 mars 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Mélange composé de vermouth (absinthe) de jusquiame, de coloquinte et d'engrais phosphaté.

Description. — On prend 2 % de vermouth (absinthe), 2 % de jusquiame, 2 % de coloquinte, 94 % de superphosphate.

Procédé et appareil d'incinération des gadoues, ordures et balayures des villes et autres matières analogues, tout en récupérant le gaz ammoniac qu'elles contiennent, par DE BONARDI, MARQUIS DU MESNIL, rep. par BRANDON. — (Br. 266430. — 28 avril 1897. — 17 août 1897.)

Objet du brevet. — Distillation à 500° ou 650°, puis incinération du résidu.

Système d'épuration des eaux, par DEVAUX à Leers (Nord). — (Br. 266361. — 29 avril 1897. — 13 août 1897.)

Objet du brevet. — Chaulage, puis carbonatation continue, séchage automatique des boues résiduaires et pulvérisation pour être employées comme engrais ou comme combustible.

VIN. — ALCOOL. — ÉTHER. — VINAIGRE

Procédé de dénaturation de l'alcool, par Georges Jacquemin à Malzeville près Nancy (Meurthe-et-Moselle). — (Br. 257150. — 13 juin 1896. — 25 septembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter 5 grammes d'huile sulfurée de zeise à un hectolitre d'alcool.

Procédé de rectification et de désodorisation des alcools, par Société The electric Rectifying and Refining C°, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 262633. — 29 décembre 1896. — 5 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre l'alcool à l'action de l'ozone dans le vide et à froid.

Nouveau procédé pour la rectification des eaux-de-vie, par Paulet à Chenevière (Charente). — (Br. 264194. — 19 février 1897. — 26 mai 1897.)

Objet du brevet. — Emploi du chlore ou mieux de l'acide hyperchloreux pour enlever à l'eau-de-vie et à l'alcool son goût de terroir et mauvais goût.

Emploi du chrome dans les opérations industrielles de fermentation de l'alcool, par Biot, rep. par Bernard. — (Br. 264400. — 25 février 1897. — 2 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'emploi de l'acide chromique dans la fermentation de moûts.

Description. — Additionner un hectolitre de moût de 10 à 60 grammes d'acide chromique.

Nouveau procédé de fabrication et de vieillissement des eaux-de-vie et des rhums, par Barbet, 76, rue d'Assas (Paris). — (Br. 264686. — 25 mars 1897. — 11 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à reconstituer avec les lies de vin, du sucre et de l'eau, un moût représentant la composition première du vin puis à faire fermenter, distiller et recommencer plusieurs fois cette opération. Ensuite on passe le résidu de la distillation aqueuse sur du charbon qui retient les acides gras et les éthers lourds. Ce charbon est ensuite épuisé par l'alcool et fournit le bouquet ; l'eau qui a filtré sert à faire un nouveau moût.

Procédé perfectionné de rectification des alcools, par Maiche, rep. par Chassevent. — (Br. 265240. — 22 mars 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à distiller l'alcool dans le vide à une température de 25°C et à étendre l'alcool d'eau pour qu'il marque 20° au plus. Les éthers d'huiles volatiles distillent d'abord. On distille ainsi 1/10 du mélange d'eau et d'alcool. On distille le résidu pour obtenir de l'alcool à 40°-45°, puis on rectifie pour obtenir de l'alcool à haut degré.

Procédé de saccharification et de fermentation par les mucédinées, par Colette et Bordin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 265245. — 22 mars 1897. — 28 juin 1897).

Objet du brevet. — Procédé comportant 1°) Une liquéfaction sans saccharification de l'amidon cuit par légère addition de malt ou d'une cuillerée de culture de mucédinées ou de diastase de mucédinées en réduisant à l'état d'extrême division par broyage. 2°) Une ébullition pour assurer la solubilisation complète et parfaite de l'amidon et pour stériliser le moût, dans des récipients fermés susceptibles d'être maintenus aseptiques. 3°) Un refroidissement et une aération du moût par l'air pur, et ensemencement de mucédinées saccharifiantes en milieu stérile. 4°) Saccharification et fermentation simultanées par l'emploi de mucédinées ou de levures.

Procédé de conservation de moûts, par Grœger à Hocheim s/Mein, rep. par Mattray. — (Br. 265332. — 24 mars 1897. — 2 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Conservation des moûts de raisin ou sucrés par l'emploi de l'acide carbonique sous une pression de cinq atmosphères.

BOISSONS

Nouveau procédé de fabrication du malt de maïs pour la préparation de la bière, par Louis, rep. par Thirion. — (Br. 265255. — 22 mars 1897. — 22 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du malt de maïs, comme l'autre malt, destiné à être mélangé à ce dernier dans la préparation de la bière.

SUCRE

Procédé d'épuration et de décoloration des jus sucrés par l'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites, par Urbain, rep. par Josse. — (Br. 262636. — 29 décembre 1896. — 5 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter les hydrosulfites à la solution, ou à les produire au sein de la liqueur par la méthode ordinaire ou par l'électrolyse Le procédé par électrolyse consiste à faire barboter l'acide sulfureux dans le jus au sein duquel on fait passer le courant produit par une dynamo. Les électrodes peuvent être faites avec un métal attaquable ou inattaquable ; le courant peut être alternatif.

Description. — Pour réaliser le procédé, on ajoute au liquide sucré une solution aqueuse d'hydrosulfite marquant 6 à 8° Baumé. La proportion de solution hydrosulfitique ajoutée à la liqueur sucrée est de 1 à 5 °/₀ du volume du jus suivant le degré d'impureté et de coloration de ce jus. On conduit l'opération de telle sorte que la proportion d'hydrosulfite ajoutée corresponde à une acidité variant de 1,50 gr. à 2 grammes par litre calculée en acide sulfurique. On peut opérer à froid ou à chaud, mais sans dépasser 75°C. On chaule à raison de 10 grammes par litre, on chauffe à 75° puis on carbonate jusqu'à 1,20 d'alcalinité par litre. On fait une seconde carbonatation comme à l'ordinaire. Il est bon d'ajouter après la seconde carbonatation 0,25 gr. à 0,50 gr. par litre d'hydrate de baryte.

On peut ajouter ou produire l'hydrosulfite dans les jus de première carbonatation à raison de 0,75 gr. d'acidité par litre ; puis on sature par la chaux et par la baryte (0,25 gr. à 0,50 gr. par litre). On ajoute 2 à 3 grammes de chaux, puis on recarbonate. On opère de même pour les sirops et égoûts.

Procédé d'épuration des jus de diffusion, dénommé séparation des jus, par Combary fabricant à Saint-Pétersbourg et Farkatch ingénieur à Moscou, rep. par Assi et Genès. — (Br. 263088. — 14 janvier 1897. — 21 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en plusieurs opérations séparées, chacune ayant pour but d'éliminer du jus brut des matières non sucrées appartenant au même groupe, c'est-à-dire des non sucres de propriétés physiques et chimiques analogues, et appliquées dans un ordre déterminé, de manière que chaque opération précédente prépare et assure l'opération subséquente.

Description. — 1°) Élimination des rognures de betteraves, tissus, cellules mélangées de terre qui souillent les jus de diffusion, au moyen des dispositifs déjà employés, tels que : filtres mécaniques, arrête-pulpes, etc. 2°) Élimination, au moyen de séparateurs centrifuges, éventuellement avec concentration de tous les non-sucres contenus dans les jus de diffusion sous forme de bouillie moitié dissoute contenant principalement des combinaisons de pectine et d'arabine. 3°) Élimination par chauffage préalable et par des séparateurs centrifuges des substances non-sucrées que la chaleur fait passer de l'état soluble à l'état insoluble, comprenant les albumines. 4°) Élimination des autres non-sucres par la saturation ordinaire.

Procédé d'épuration des liquides ou solutions saccharines, par Meygret, rep. par Bletry. — (Br. 263398. — 25 janvier 1897. — 30 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé électrolytique consistant à faire circuler le liquide à décolorer et à épurer dans un appareil à compartiments parallèles alternativement remplis de ce liquide et d'eau. Tous les compartiments d'eau et tous ceux de liquide sucré communiquent entre eux, de telle sorte que les électrodes négatives trempant dans l'eau soient réunies entre elles en tension et se trouvent séparées par les électrodes positives trempant dans la solution sucrée, et qui sont également réunies en tension.

Procédé d'extraction du sucre des jus et des mélasses, par Rogers, 17, canal de l'Ancre à Anvers. — Br. 263831. — 6 février 1897. — 16 mai 1897.)

Objet du brevet.— Procédé tendant à extraire d'une part la totalité du sucre contenu dans les jus et les mélasses de betteraves ou de cannes et, d'autre part, les phosphates et l'albumine dissous dans ces liquides.

Description. — Après avoir déféqué et carbonaté les jus, les mélasses sont traitées de la manière suivante : On chauffe à l'ébullition les mélasses diluées, on ajoute un tannin quelconque, que l'on additionne de phosphates ou de poudre d'os préalablement traitée par l'acide sulfurique pour la transformer en phosphate acide. On laisle déposer, puis, on ajoute de la chaux, de la baryte ou de la strontiane en quantité suffisante pour rendre alcalin. On maintient à une température de 40° à 45°C, on laisse déposer et refroidir à 4°C et l'on fait passer un courant d'acide carbonique On chauffe le liquide clair pour décomposer les bicarbonates, on filtre et évapore en présence d'un courant d'air sec chauffé à 45°C ; la cristallisation se produit. Après addition de tannin, on peut ajouter un acide capable de précipiter les composés qui n'ont pas été précipités par le tannin. Il faut opérer à 40 C°. Enfin, on traite, après cristallisation à la suite de l'opération précédente, par un corps capable de produire de l'hydrogène naissant, tel que la poudre de zinc, l'aluminium, le fer et le zinc, et, chauffe à 80°C en remuant. Il se produit de l'hydrogène sulfuré par l'action de l'hydrogène sur l'albumine, il se produit de la protéine insoluble. Enfin l'acide phosphorique est précipité par le fer, et les sels alcalins sont transformés en bicarbonates qui sont peu solubles et se déposent.

Procédé pour raffiner le sucre brut, par Janssens à Bruxelles. — (Br. 264393. — 25 février 1897. — 2 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé en ce que l'on turbine 65 à 70 °/₀ du sucre résultant du sucre brut sec et tamisé avec 30 à 35 °/₀ d'une clairce concentrée obtenue à une température de 30°C à 70°C ; le produit, après avoir été de la façon connue mélangé selon sa teneur en humidité avec 20 à 30 °/₀ de vergoire, est pressé dans des formes avec dessous remplaçables en bois et plaques en métal ; passées dessus, ces dernières empêchant la masse de sucre posée de se fendiller par séchage.

Procédé pour traiter les résidus du premier produit pour la récupération comme premier produit dans la fabrication du sucre, par Lœblich, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 264894. — 11 mars 1897. — 18 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter une quantité déterminée des résidus de premier produit chauffés à 95°C-100°C. de préférence d'une richesse d'au moins 72 °/₀ à du jus brut filtré, réchauffé pendant une des phases de purification (séparation, saturation), afin d'être soumis avec ce jus à toutes les opérations de raffinage dans le but d'être récupérés comme premier produit.

Sulfatation barytique pour l'épuration des jus sucrés, par Bouillant, rep. par Thirion. — (Br. 264929. — 12 mars 1897. — 21 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé en ce que l'on transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique par addition d'oxygène en quantité exactement nécessaire pour former de l'acide sulfurique. Application de ce procédé à la rentrée des égoûts.

Description. — Les égoûts barytiques sont sulfités à froid, introduits dans un malaxeur, et additionnés d'oxygène. A la sortie du malaxeur, les sulfates sont séparés par filtration et le mélange épuré est rentré dans la troisième caisse soit par le vide, soit par une pompe. Par ce procédé le sucre n'est pas détruit.

Epuration des jus sucrés par électrolyse après traitement préalable par la baryte par Bouillant, rep. par Thirion. — (Br. 264930. — 13 mars 1897. — 22 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'électrolyse des jus sucrés après traitement par l'acide sulfureux et l'oxygène pour éliminer la baryte.

Procédé pour produire des solutions saccharines impures, aqueuses, sans emploi d'alcool, avec des eaux de déchets concentrées dans le procédé de précipitation du sucrate de chaux, par Boermann, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 265700. — 6 avril 1897. — 16 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à des mélanges riches en sucre, contenant 30 à 35 % de matières non sucrées et 45 à 50 % de matières sucrées, des eaux de déchets dont on a éliminé le sucre en presque totalité par le procédé connu. On obtient ainsi une liqueur saccharine qui a été diluée à 10 %. De cette liqueur, il est possible d'éliminer le sucre à l'état de sucrate de chaux, et il reste des eaux de déchets dont la teneur en matières salines s'est élevée de 10 à 15 %. On répète plusieurs fois cette opération de manière à arriver à des liqueurs riches en matières salines et pouvant ainsi servir pour l'extraction des sels alcalins par leur transformation en vinasses ou autres.

SUBSTANCES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé de fabrication d'un fourrage à base de sang, par Heymann et Jörensen, rep. par Fayollet. — (Br. 262513. — 30 décembre 1896. — 2 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement du sang de manière à pouvoir le mélanger à des substances susceptibles de produire un fourrage.

Description. — On délaye 500 grammes de sang dans de l'eau, on ajoute 50 à 75 grammes d'alcali faible (borax, bicarbonate) et 50 à 70 d'acide acétique à 80° étendu de 5 à 6 kilogrammes d'eau. On chauffe le sang délayé dans l'eau à la température de 75° C., on additionne d'alcali puis on chauffe à 100° C., enfin on verse l'acide. La masse solide est séchée et ajoutée à de la mélasse, du grain, du son, etc.

Procédé de conservation du beurre frais et en général des substances alimentaires, par Fribarnegaray, rep. par Blétry. — (Br. 263933. — 12 février 1897. — 20 mai 1897.)

Objet du brevet. — Emploi du fluorure de sodium.

Description. — Malaxer le beurre avec une solution de 5 à 20 grammes de fluorure de sodium par litre d'eau et le mettre dans des récipients avec cette solution de manière à le recouvrir.

Procédé et composition pour la conservation de toutes sortes de viandes, poissons, volailles, gibier sans emploi du froid, par May, Kuhne et Drucker, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 263983. — 12 février 1897. — 20 mai 1897.)

Objet du brevet. — Mélange constitué par des alcools de la glycérine, de l'acide fluorhydrique, du benzoate de sodium, de l'acide tartrique, du bisulfate (?) de chaux.

Description. — On prend 0,82 à 0,85 litre d'un mélange à parties égales d'esprit de bois et d'esprit de vin, 1/4 de litre de glycérine pure, 1/2 gramme à 3 grammes d'acide fluorhydrique ou fluosilicique, 20 grammes de benzoate de soude, 5 grammes d'acide tartrique, 5 à 8 grammes de bisulfate (bisulfite sans doute) de chaux et quantité d'eau distillée suffisante pour dissoudre le benzoate de soude et le bisulfate. On peut remplacer les acides fluorhydrique et fluosilicique par 30 grammes de boroglycérine dans 300 centimètres cubes d'eau. On imprègne les matières de cette solution, et on laisse évaporer, ou bien on les soumet, après traitement par la liqueur, à l'action de l'acide carbonique sous pression.

Procédé de conservation des matières alimentaires (Invention Rosenstiehl), par Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 264147. — 17 février 1897. — 25 mai 1897.)

Objet du brevet, — Procédé consistant : 1°) à acidifier le produit par un acide organique. 2°) A éliminer l'air et le remplacer par l'acide carbonique ; chauffages répétés selon la méthode de Tyndall 3 à 6 fois entre 45° et 55° C.

Perfectionnement apporté au traitement des matières alimentaires, par Hogarth, rep. par Brandon. — (Br. 265139. — 18 mars 1897. — 26 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les matières alimentaires à l'action des rayons de Röntgen pour les améliorer.

Procédé pour la fabrication de farine de viande, par Schiller, rep. par Blétry.— (Br. 2664670. — 4 mars 1897. — 10 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fondre du bouillon russe découpé en morceaux cubiques sur lesquels on a versé du bouillon de bouteille additionné de sel, puis d'extrait de son, de froment et d'acide chlorhydrique, mélanger le tout avec de la farine de froment non blutée, de manière à former une pâte qu'on étend au rouleau et sèche à température modérée, puis grille, broie et tamise.

Description. — Le bouillon de bouteille se fait en chauffant du bœuf dans une marmite ou bouteille close hermétiquement et placée dans une autre marmite contenant de l'eau. Il se sépare un liquide qui constitue le bouillon de bouteille. On mélange 12 kilogrammes de bouillon russe avec 2,500 kil. de bouillon de bouteille, on ajoute 500 grammes de sel, on chauffe jusqu'à ce que les morceaux de bouillon de bœuf russe soient dissous; on laisse refroidir. Quand la solution est tiède, on ajoute en remuant 2,500 kil. d'extrait de son avec 500 grammes d'acide chlorhydrique étendu, on mélange avec 15 kilogrammes de farine de froment de manière à faire une pâte que l'on étale en minces feuilles au rouleau, sèche, grille et réduit en poudre.

Nouveau condiment dit *Poivre Mariétal français*, par Rebeillard à Lyon. — (Br. 265311. — 25 mars 1897. — 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Nouveau condiment constitué par un mélange de poivre, laurier-sauce et thym.

Description. — On prend : Poivre noir 670 grammes, laurier-sauce 165 grammes, et thym commun 165 grammes.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Le second procès des anisolines.

Badische anilin und Soda Fabrik contre la Société chimique des usines du Rhône.

Dans notre résumé du procès Monnet contre la Badische (1) nous avons donné un court aperçu de l'historique de la question ; il est donc inutile d'y revenir. Il suffira de dire que les matières colorantes connues sous le nom de rhodamines ont été découvertes par M. Céresole en 1887, brevetées par la Badische Anilin und Soda Fabrik le 10 novembre 1887 (2) et que la rhodamine désignée dans le commerce sous le nom de rhodamine B est la tétraéthylrhodamine.

Nous avons également indiqué brièvement quelle était la différence essentielle entre le procédé de M. Monnet et celui de la Badische. Mais, comme dans cette seconde partie du procès, c'est le brevet de la Badische qui forme la base de la discussion, nous en donnons ici le contenu *in-extenso* :

Ce brevet a été pris par James Yate Johnson au nom de la Badische Anilin und Soda Fabrik à Ludwigshafen s/Rhin et porte le n° 9633 de l'année 1892. Il est ainsi conçu :

« Mes correspondants ont découvert que l'on peut obtenir une nouvelle matière colorante basique du groupe des rhodamines en traitant les diéthylrhodamines symétriques dérivées de l'acide phtalique d'une manière telle qu'il y ait combinaison avec l'éthyle. La matière colorante (que l'on peut appeler éther éthylique de la diéthylrhodamine) peut être employée à teindre la soie et la laine, mais semble le mieux appropriée à la teinture des fibres végétales mordancées au tannin qu'elle teint en nuance rouge d'une beauté et d'une solidité sans rivales.

Cette invention peut s'appliquer à d'autres dialkylrhodamines de la série succinique ou phtalique pour donner des résultats analogues ; on peut aussi remplacer l'éthyle par d'autres radicaux mono ou polyvalents.

Ayant décrit la nature de l'invention, je vais l'illustrer davantage par les exemples suivants ; mais je préviens que ceux-ci peuvent être variés considérablement dans leurs détails et qu'ils sont simplement donnés pour illustrer l'application de l'invention à certains cas particuliers. Les proportions sont en poids.

Exemple I. — Dissoudre environ une partie de diéthylrhodamine dans environ 5 parties d'alcool méthylique ou éthylique et passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation.

La nouvelle matière colorante se forme déjà à froid, mais il est préférable de chauffer le mélange ; dans ce cas on munit le récipient d'un réfrigérant ascendant et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer la conversion de la diéthylrhodamine en la nouvelle matière colorante.

Pour isoler la nouvelle substance, distiller l'alcool et chasser HCl au bain-marie, dissoudre le résidu dans l'eau chaude, filtrer s'il y a lieu. Par refroidissement, la nouvelle matière colorante se sépare à l'état cristallin, et sa précipitation plus complète a lieu en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique. Filtrer, presser et sécher à basse température.

Exemple II. — Chauffer environ 1 partie de chlorhydrate de diéthylrhodamine dissous dans environ 4 parties d'alcool méthylique ou éthylique dans un autoclave pendant environ 10 heures vers 150°C. et traiter ensuite comme dans l'exemple I.

Exemple III. — Chauffer environ 40 parties de diéthylrhodamine (base) avec environ 200 parties d'alcool méthylique ou éthylique et environ 50 parties de chlorure de méthyle ou d'éthyle. L'opération est faite dant un autoclave chauffé dans une solution saturée de sel à ébullition, cela pendant huit heures. Distiller à la vapeur, filtrer la solution aqueuse : la base de la diéthylrhodamine reste sur le filtre.

La nouvelle matière colorante cristallise par refroidissement de la solution et est séparée complètement par addition d'acide chlorhydrique ou de sel. Filtrer, presser et sécher à basse température.

Dans tous les exemples précédents, on peut substituer d'autres dialkylrhodamines à la diéthylrhodamine, et, à la place des composés de méthyle ou d'éthyle, on peut employer d'autres composés analogues. Dans l'exemple 1 on peut remplacer l'acide chlorhydrique par d'autres tel que l'acide sulfurique, et dans l'exemple 2 le chlorhydrate de diéthylrhodamine peut être remplacé par le sulfate ; dans les deux cas au lieu d'alcool méthylique, ou éthylique on peut prendre d'autres alcools tels que l'alcool amylique, le glycérol etc. Dans l'exemple 3, on peut employer d'autres dérivés halogénés du méthyle ou de l'éthyle et aussi des dérivés halogénés de l'amyle, du benzyle, du chlorure ou de l'iodure de méthylène ou d'éthylène.

Les différents éthers obtenus en partant des dialkylrhodamines se ressemblent beaucoup. Ils diffèrent de la matière colorante dont on est parti par leur plus grand pouvoir colorant et leur plus grande solubilité dans l'eau. En traitant ces nouveaux produits par des alcalis caustiques, ils semblent régénérer la dialkylrhodamine.

Ayant maintenant particulièrement décrit et précisé la nature de la dite invention, et la manière suivant laquelle elle doit être exécutée, je déclare que ce que je revendique est :

1° La manufacture de nouvelles matières colorantes basiques en traitant les dialkylrhodamines phtaliques ou succiniques de façon à provoquer une combinaison ultérieure avec un alkyle comme ci-dessus décrit.

2° La manufacture d'un nouveau colorant basique en traitant les dialkylrhodamines phtaliques en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique gazeux comme ci-dessus décrit dans l'exemple 1.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1897, p. 177. — (2) Brevet anglais 15374 de 1887.

3° La manufacture de nouveaux colorants basiques en chauffant un sel d'une dialkylrhodamine phtalique avec de l'alcool sous pression comme décrit ci-dessus dans l'exemple 2.

4° La manufacture de nouveaux colorants basiques en chauffant les dialkylrhodamines de la série phtalique sous forme de la base libre en solution alcoolique avec un alkylhalogène comme ci-dessus décrit dans l'exemple 3.

5° Comme produits nouveaux les colorants basiques ci-dessus décrits qui sont des éthers alkylés de diéthylrhodamine tels que ceux pouvant être obtenus en traitant la diéthylrhodamine de façon à provoquer sa combinaison avec un alkyle, en particulier l'éthyle ou le méthyle ».

C'est en se basant sur ce brevet ainsi que sur celui portant le n° 15374 de 1887 que la Badische attaquait la Société chimique des usines du Rhône pour vendre l' « Anisoline » et la « Trianisoline ». Voici les allégations de la Badische.

L'anisoline, (éther éthylique de la tétréthylrhodamine) de Monnet, n'est pas un produit pur, mais un mélange de rhodamine B (tétréthylrhodamine) et de son éther ; un produit contenant 33 % de rhodamine B. constitue une contrefaçon de cette rhodamine B. c'est-à dire du brevet 15374 de 1887. (Cette partie fut abandonnée dans le cours du procès.)

Quant au brevet 9633 de 1892, il a été anticipé, il est vrai, de quelques mois par celui de M. Monnet (4677 du 9 mars 1892) ; mais, dans le jugement rendu le 10 avril dernier, ce brevet a été déclaré non valide comme ne renfermant aucune invention nouvelle. Donc, il ne peut pas être considéré comme une anticipation d'une découverte de la Badische.

Cette découverte du Dr Bernthsen est la production d'un éther de dialkylrhodamines, comme l'indique l'exemple 1, en éthérifiant la rhodamine comme on éthérifie un acide. Dans l'exemple 3 du brevet, le procédé est très ressemblant au procédé de Monnet, mais on part de la base et non du sel de potassium.

La Société chimique des usines du Rhône, pour sa défense, répond :

L'exemple 3 du brevet de la Badische est en substance identique à celui de M. Monnet, sauf quelques légères variations.

Le procédé diffère de celui de M. Monnet simplement en ce que la température est plus basse, la durée de la réaction plus longue et qu'on y emploie plus de réactif. De plus, la revendication est la même que celle du brevet Monnet ; les trois autres sont des revendications pour les procédés.

Quant à la question de contrefaçon, le procédé jusqu'à l'endroit où l'on parle de filtration, n'est pas nouveau : et si la filtration est une partie essentielle du procédé, la Société chimique ne contrefait pas, attendu qu'elle ne filtre pas. La revendicatiou 5 est pour l'alkylation des dialkylrhodamines ; mais ceci est revendiqué déjà dans le brevet Monnet qui traite de l'alkylation des rhodamines, et il est admis qu'à cette époque les dialkylrhodamines étaient connues.

Voilà en résumé les arguments qui ont été avancés dans le courant du procès plaidé en juin, juillet et août dernier devant le même juge, M. Wills, à la High court of Justice de Londres. Les avocats et les experts étaient les mêmes que dans le procès Monnet contre Badische.

Dans le courant de l'action, on a contesté que, en opérant suivant l'exemple 2 du brevet de la Badische, on obtenait un produit pur comme l'avait annoncé le Dr Bernthsen. Ce dernier suggéra que la différence dans les résultats pouvait tenir à ce que, lui, dans ses essais, avait employé un autoclave en fer, tandis que d'autres experts avaient employé un autoclave en fonte émaillée ou doublé d'argent. Ceci fut reconnu exact, et la Société chimique en profita pour plaider l'insuffisance dans la description du procédé de la Badische.

Nous donnons maintenant le jugement *in-extenso*, qui est en quelque sorte un résumé de la question :

JUGEMENT

M. Wills. — Les plaignants plaident la contrefaçon de leurs brevets n° 15374 de 1887 et n° 9633 de 1892 ; les défendeurs contestent toute contrefaçon. Il est admis que, pour ce qui concerne le brevet 15374, la question a été vidée, et que je dois rendre mon jugement en faveur de la Société chimique des usines du Rhône. Tout ce qui va suivre a rapport au brevet 9633 de 1892.

Ce brevet, en résumé, revendique trois procédés et les produits qu'on en obtient. Le premier procédé — cela est admis par les défendeurs — est nouveau, et n'est susceptible d'aucune objection. Si le brevet était limité à ce procédé, il serait parfaitement valide. Le second procédé est dit être insuffisamment décrit, de même que le troisième, mais ce dernier doit de plus avoir été anticipé par le brevet Monnet 4677 de 1892.

Les défendeurs prétendent aussi que la revendication des produits a été anticipée par le brevet Monnet, et ils contestent aussi bien la contrefaçon de procédé que celle des produits.

Voyons quelle est la signification de la spécification.

Le brevet commence en disant que l'on peut obtenir une nouvelle rhodamine basique en traitant la diéthylrhodamine de façon à provoquer une combinaison ultérieure avec l'éthyle, et que ceci peut s'appliquer à d'autres dialkylrhodamines.

Il continue par trois exemples, en prévenant que ces exemples sont simplement donnés à titre d'illustration, et qu'ils peuvent être modifiés considérablement dans leurs détails. Je passe ces exemples pour le moment et j'arrive aux revendications.

La revendication 5 est ainsi conçue : « Comme produits nouveaux, les colorants basiques ci-dessus décrits qui sont des éthers alkylés tels que ceux pouvant être obtenus en traitant la diéthylrhodamine de façon à provoquer sa combinaison avec un alkyle, et en particulier l'éthyle ou le méthyle ». Il me semble que, du moment qu'il n'est pas question d'impuretés, cette revendication s'applique à des substances relativement pures. Je crois que l'on ne contesterait pas qu'une substance contenant 2, 3 ou même 4 % d'impuretés réponde à cette condition.

La première question que je vais considérer est la prétendue anticipation de l'exemple 3 par le brevet

Monnet. Ce brevet a été suffisamment examiné dans mon précédent jugement dans le cas Monnet contre Badische; il n'est donc pas nécessaire que je tente une nouvelle description.

Il se présente *in limine* une question déjà décidée dans mon précédent jugement : mais, comme de nouveaux arguments et de légères variations ont été ajoutés, je dois brièvement y référer de nouveau.

Il est admis que le brevet 9633 de 1892 traite des dialkylrhodamines, et d'elles seulement. Si donc le brevet Monnet ne parle pas des dialkylrhodamines, la chose est simple. Dans le cas Monnet contre Badische, la même question se présenta, et je décidai que la spécification comprenait toutes les classes de rhodamines, dialkylées, non alkylées, et tétralkylées. Je ne puis pas exposer de nouveau les raisons qui m'ont fait arriver à cette conclusion ; je dirai seulement que cette conclusion me parait toujours être correcte.

Il a été dit qu'il n'y a pas d'autre exemple, dans la littérature chimique, où les mots diméthylé et diéthylé soient placés après le substantif qu'ils qualifient ; en anglais, on place généralement l'adjectif devant. Je ne doute pas du tout que cela provienne du fait que la spécification est la traduction anglaise du brevet français dans lequel l'adjectif vient naturellement après le substantif. Je crois qu'il n'a pas été contesté que, dans le langage ordinaire, lorsque diméthyl, diéthyl, ou diamyl est placé devant le mot métaamidophénol (ou crésol) phtaléine, il qualifie le phénol ou le crésol, et non pas le mot en entier ; d'après cela, diméthylmétaamidocrésol phtaléine indique un composé tétralkylé.

Les plaignants disent : rhodamine diméthylée est la même chose que dyméthylrhodamine, et, d'après cela, rhodamine, diméthylée ou diéthylée indique simplement différents spécimens de tétralkylrhodamines, tandis que, d'autre part, les défendeurs disent : une rhodamine diméthylée ou diéthylée veut dire une rhodamine dialkylée.

Si nous avons réellement, comme je le pense, un mot pouvant se traduire par dialkylrhodamine, la question est tranchée.

Cependant, M. Cripps avance un argument qui, je crois, n'a pas encore été employé. Il a attiré mon attention sur le fait que, dans les lignes 14 et 15 du brevet Monnet, il est dit : » mes nouveaux colorants dont la constitution est... » suivi d'une formule d'un produit tétralkylé. Ceci ne m'avait pas échappé et est pleinement exprimé dans mon jugement précédent. Je ne veux pas y revenir. Mais le point sur lequel M. Cripps insiste maintenant est la phrase dans laquelle l'inventeur dit : « Ceci est la constitution de mes nouvelles matières colorantes. » Cet argument mérite que l'on s'y arrête un peu. Cependant, j'ai déjà montré précédemment qu'en bien des endroits le brevet n'est pas du tout libellé en termes appropriés ou convenablement choisis. Au début de la spécification, l'inventeur cite un exemple spécifique qu'il appelle « formule générale » ce qui n'est pas d'un langage précis.

Cette phrase, je l'ai montré, est employée incorrectement. Quoique la formule soit appelée générale pour les sels de rhodamine, elle ne couvre pas l'entière classe, mais s'applique seulement aux sels des métaux monovalents.

Après avoir employé cette expression, et donné sa formule simplement illustrative, il continue en remplaçant son métal monovalent par un radical alcoolique, en modifiant sa formule en conséquence, et la considère comme illustrant d'une façon générale la nature de la nouveauté qu'il revendique en ce qui concerne la constitution de ses colorants. Je ne crois pas qu'il songeait à se limiter par cette formule à une classe particulière des anisolines dont il avait parlé comme pouvant être obtenues des rhodamines en général, lesquelles, à cette époque, comprenaient déjà les dérivés dialkylés aussi bien que les tétralkylés.

La différence d'opinion essentielle entre M. Cripps et moi sur ce point est que je pense que le passage de la page 2 (métaamidophénolphtaléine, ou métaamidocrésolphtaléine *diméthylée* ou *diéthylée*) contient une indication ne permettant aucune équivoque, et que les composés dialkylés y sont inclus.

En admettant ceci comme étant la clef de l'interprétation, le fait que l'inventeur ignorait qu'il existât à la page 2 quelque chose d'incompatible avec sa formule montre que j'ai raison lorsque je dis que ce qu'il voulait montrer dans sa formule, c'était l'endroit où se fait l'alkylation et non pas la différence entre les dérivés tétra et di.

Je conserve, d'après cela, l'opinion que j'ai exprimée précédemment, et qui s'est trouvée confirmée par cette nouvelle discussion.

J'ai à considérer maintenant la question d'anticipation, 1° en ce qui concerne le procédé, 2° en ce qui concerne les produits, en admettant l'hypothèse que le brevet Monnet s'applique aussi bien aux dialkyl qu'aux tétrakylrhodamines.

En ce qui concerne le procédé, la question, après tout ce qui a été dit et fait — ou plutôt par suite de tout ce qui a été dit et fait — me semble très claire. Le procédé Monnet se compose de deux parties. Il part du chlorhydrate d'une rhodamine et en prépare le sel de potassium — voilà la première partie. La seconde consiste à transformer le sel de potassium en ce qu'il appelle « anisoline ». La première partie est assez compliquée (?), et constitue un procédé coûteux dans l'industrie. Pourquoi y a-t-on recours ? Sûrement parce que M. Monnet pensait que la seconde partie serait sans valeur sans elle et que le procédé ne réussirait pas avec la base de la rhodamine non transformée. D'après cela, M. Monnet parle aussi clairement que s'il s'était exprimé ainsi : « Quoique vous fassiez, n'essayez pas mon procédé sur la base de la rhodamine non transformée. Il ne réussira pas ». Le brevet des plaignants considère la partie 2 du brevet Monnet ; il y est fait exactement ce que Monnet dit qu'on ne doit pas faire, et cela conduit à un succès complet. Comment se peut-il que le brevet Monnet soit une anticipation du brevet des plaignants ?

Voilà un résumé très succinct de grandes discussions et de nombreuses dépositions ; mais quoique résumé, cela me semble assez complet. Avec une addition importante (que je vais donner ici) c'est tout ce qu'il y aura à dire.

Comment se fait-il cependant que le Dr Bernthsen, l'auteur du brevet des plaignants, soit arrivé à

un résultat aussi surprenant ? Tout simplement parce qu'il découvrit que la rhodamine base était capable de se comporter comme un acide.

Les réactions comprises dans la partie 2 du procédé Monnet nécessitent, comme point de départ un corps capable d'agir comme un acide. Monnet s'est dit : « La base de la rhodamine n'agira pas ainsi ; pour cette raison, je vais la convertir en sel de potassium ». Il est prouvé que ce sel de potassium n'existe pas, qu'il est chimiquement impossible, et que ce que Monnet avait réellement obtenu après tout le travail compris dans la partie 1, c'était la base de la rhodamine accompagnée de quelques impuretés provenant du traitement à la potasse. Il n'est pas contesté que Monnet prévoyait, ainsi que le disent les experts des deux côtés, que la base de la rhodamine ne réagirait pas comme un acide.

Les chimistes, qui, seuls, peuvent juger de l'importance et de la nouveauté de cette découverte, sont tous d'accord pour dire que c'est une grande découverte, et je ne crois pas exagérer en l'appellant une découverte surprenante qui a eu des résultats pratiques extrêmement importants.

2°, en ce qui concerne les produits, il est nécessaire de discuter et de déterminer ce que sont les produits respectifs de Monnet et de Bernthsen. Commençons par le Dr Bernthsen. Il y a un certain désaccord dans les dépositions sur ce point. Les défendeurs disent qu'ils ont acheté aux plaignants trois échantillons qui montrent, à côté de l'anisoline pure, une impureté sous forme de rhodamine non transformée dans la proportion de 6, 10 et 15 %. Le Dr Bernthsen dit que, dans leur usine, les ordres les plus formels sont donnés pour empêcher tout article contenant de telles proportions d'impuretés d'être livré au commerce, et qu'en général les produits vendus ne contiennent pas plus que 2 à 3 % d'impuretés au maximum, résultat qui est obtenu facilement.

Cependant, dans une usine de l'importance de celle des plaignants, il est difficile et même impossible d'exercer une surveillance assez stricte pour empêcher qu'il soit commis des infractions à cette règle.

On ne nous a pas dit le nombre d'échantillons parmi lesquels les trois qui contenaient de 6 à 12 % d'impuretés ont été choisis. Le « produit » décrit dans une spécification, et constituant un produit commercial est, à mon avis, le résultat d'une fabrication soigneusement effectuée par des personnes habiles, et je crois que la substance vendue par les plaignants sous le nom de 6G. est suffisamment exempte d'impuretés pour pouvoir être regardée comme de l'anisoline commerciale pratiquement pure. Je dois ajouter que la pureté est un facteur important. Un produit contenant de 15 à 20 % d'impuretés peut se vendre ; par suite, il peut être un produit commercial, mais il est bien loin d'être un produit pur, et je ne crois pas que quelqu'un contestera que la pureté est un grand facteur dans la valeur d'un produit.

Voyons maintenant le procédé de Monnet. Il est parfaitement clair que les produits revendiqués dans son brevet sont ceux produits par son procédé. Il n'y a pas de différences d'opinions en ce qui concerne le résultat obtenu en suivant le procédé décrit dans le brevet : on obtient une substance contenant 70 % d'anisoline pure et 30 % de rhodamine inattaquée, c'est-à-dire seulement 70 % de 6G. Les défendeurs vendent un produit fabriqué suivant le procédé Monnet légèrement modifié, et ce produit contient 82 % de 6G

Je néglige sciemment de parler des expériences faites dans un autoclave mobile autour de son axe dans lesquelles on obtient de meilleurs résultats. J'accepte que, quoique ces autoclaves soient des appareils employés quelquefois, ils ne sont pas d'un usage courant. et que personne n'y aurait songé pour réaliser un tel procédé, si ce n'est pour venir à l'appui d'un procès comme celui-ci.

Mais je crois qu'il est juste aussi de considérer le procédé tel qu'il est mis en œuvre par les personnes qui ont acquis l'expérience naturelle à tout manufacturier, et qui leur permet de faire mieux que toute autre personne, fût elle même expérimentée. Les plaignants n'ont jamais employé le procédé de l'exemple 3 qui est celui correspondant au brevet de Monnet, et, même s'ils s'en servaient dans la manufacture en grand, ils n'en resteraient pas moins en quelque sorte des expérimentateurs. Je crois donc que les résultats obtenus par les défendeurs sont plutôt des exemples de ce que l'on peut obtenir par ce procédé.

Cependant, les défendeurs, en arrivant au résultat de 18 % d'impuretés, n'emploient pas simplement la partie 2 du brevet Monnet ; car, tandis que cette dernière prend comme point de départ le « sel de potassium », c'est-à-dire de la rhodamine non transformée mélangée à des composés potassiques, leur procédé consiste à partir de la base non altérée ; par suite, les résultats sont meilleurs qu'en suivant fidèlement les indications du brevet Monnet.

Le produit ainsi obtenu était considéré par M. Monnet, à l'époque de la découverte de M. Bernthsen, comme étant de l'anisoline pure, et, dans le brevet, il n'est donné aucune indication pour se débarrasser de ces 18 % d'impuretés. Il est évident que M. Monnet n'en soupçonnait pas l'existence. Le produit des plaignants est de l'anisoline pure, et il me semble que c'est un produit différent de l'anisoline contenant 30 ou 18 % de matières étrangères.

Il avait été reconnu que le produit de M. Monnet était un mélange de 6G et d'une impureté ; et, s'il l'avait annoncé comme tel, j'aurais dit qu'il y a eu anticipation. Mais, du moment que la rhodamine 6G est une substance différente, ayant des qualités spéciales et une valeur propre, vu l'absence de matière étrangère, cela suffit, à mon avis pour empêcher le produit de M. Monnet d'être considéré comme une anticipation de la rhodamine 6G produite par les plaignants.

D'après cela, je suis d'avis que la question d'anticipation doit être écartée, et que le brevet des plaignants est valide.

Passant à la question de contrefaçon, il me semble que les défendeurs se livrent, en réalité, à une contrefaçon de procédés et de produits. . . . .

. . . .

Il me reste à considérer une question très importante.

Il fut découvert assez tard dans les débats que l'exemple 2, appliqué dans un autoclave en fer, réussit très bien et fournit un produit remarquablement pur. Le procédé, appliqué dans un autoclave

émaillé, dans lequel la solution n'est pas en contact avec le fer, fournit une rhodamine 6G contenant une grande quantité de rhodamine non transformée.

Ce fait fut découvert par M. Bernthsen, et n'était pas connu des défendants, puisqu'ils n'en font pas mention dans leur défense.

Ce n'est que plus tard qu'ils s'en sont servi pour plaider une insuffisance dans la description. Il est reconnu que le procédé cité dans l'exemple 2 doit être effectué dans un autoclave en fer pour donner un bon résultat. Cela s'explique ainsi : pendant la réaction il se forme de l'acide chlorhydrique qui gêne dans la suite; mais, s'il y a du fer en présence, l'acide est en quelque sorte neutralisé, et la réaction continue. Tandis que, dans un autoclave émaillé, l'acide n'est pas neutralisé, et intervient en empêchant la réaction de continuer.

Il me semble que si la spécification n'indique pas expressément d'employer un autoclave en fer plutôt qu'un autre, elle est insuffisante pour permettre de préparer 6G.

Je ne doute pas que l'autoclave en fer est celui le plus généralement employé. Il est meilleur marché qu'un autoclave émaillé, et le Dr Bernthsen, qui possède une grande expérience dans ces questions et qui dirige les fabriques des plaignants, emploie généralement des autoclaves en fer, et rarement des autoclaves émaillés. Lorsqu'il écrivit « autoclave », il n'avait présent à l'esprit qu'un autoclave en fer.

D'autre part, il me semble également clair que certaines fabriques emploient des autoclaves émaillés. Le Dr Armstrong s'est rendu aux usines des défendeurs à La Plaine où ils préparaient les produits dont il est question ici, et je suis sûr qu'il a visité l'usine alors qu'elle se trouvait dans son fonctionnement normal. A cette époque, on n'avait pas encore remarqué la différence qui existe quand on emploie un autoclave émaillé ou en fer, M. le Dr Armstrong a vu une préparation de 45 kilogrammes de produit en question juste au moment où on allait les retirer de l'autoclave qui était émaillé.

Je ne puis pas croire que, par suite du simple fait que les autoclaves en fer sont plus généralement employés que les autoclaves émaillés, il y ait quelque raison pour exclure l'emploi d'autoclaves émaillés. Je pense, au contraire, que l'argument avancé par les défendeurs est bon sur ce point. . . . . .

Si le fer n'est pas mentionné comme un agent nécessaire — et le fer est un facteur indispensable dans l'exemple 2 du procédé, — la description — dans mon opinion — est clairement insuffisante, et je ne vois pas comment il est possible de maintenir le brevet contre cette objection.

Pour ce qui concerne l'exemple 3, le principe doit être évidemment le même. Mais il n'est pas admis par les plaignants que l'exemple 3 ne réussit pas dans un autoclave émaillé. Au contraire, ils prétendent obtenir un produit très pur. Les défendeurs, d'autre part, ne peuvent réussir aussi bien dans un autoclave émaillé ; ils ne peuvent obtenir de produit contenant moins de 15, 18 et 20 % d'impureté.

On me dit, d'après cela, de décider que l'exemple 3 ne réussit pas dans un autoclave émaillé. Mon opinion, cependant, est qu'il n'y a pas de difficulté réelle, dans cet exemple, qui ne puisse être surmontée avec un peu de pratique . . . .

On ne peut pas considérer comme une preuve d'insuffisance dans la description le fait que les expériences faites par de grands chimistes, et non par des manufacturiers pratiques, aient donné des proportions d'impuretés aussi élevées. La déposition de ceux qui réussissent a toujours plus de poids que celle des personnes qui n'ont pas réussi. Je dis ceci sans vouloir blesser les personnages éminents qui avouent n'avoir pas réussi.

Mais les chimistes des plaignants sont occupés depuis de longues années à produire le corps 6G pur, et il est probable qu'ils ont acquis une plus grande habileté dans ce procédé délicat. Dans l'action précédente, il y avait un désaccord bien plus grand entre les experts qui prétendaient arriver à de bons résultats par le procédé Monnet et ceux qui disaient ne pas pouvoir.

On s'est donné beaucoup de mal des deux côtés, et, j'en suis certain, en parfaite bonne foi, pour tâcher de découvrir la cause de ce désaccord dans les résultats acquis, et je suis sûr qu'il aurait été impossible de décider la question, si cela avait été nécessaire, sans avoir recours à une investigation plus complète.

Cependant, il est un fait intéressant : c'est que, dans ce cas, les experts des deux parties sont d'accord pour admettre que, par le procédé Monnet non modifié, l'on peut obtenir un mélange contenant 70 % de 6G, résultat bien meilleur que celui obtenu par ceux qui prétendaient, dans l'action précédente, que le procédé Monnet ne réussissait pas.

Une autre circonstance me fait hésiter à admettre que, dans l'exemple 3, le fer est nécessaire. Appliqué dans un autoclave en fer, par le Dr Dunstan, l'exemple 3 donne 14,2 % d'impureté ; dans un autoclave doublé d'argent, 18,7 %. La différence vaut à peine qu'on s'y arrête. M. le Dr Passmore obtient 15,2 % dans l'autoclave en fer. Si je voulais décider la question d'après ces chiffres, ainsi que d'après d'autres données fournies pendant le courant du procès et avant que la question du fer ne fût entrée en jeu, ma décision serait, non pas que le fer produit une grande différence, mais que l'exemple 3, effectué dans un récipient en fer ou non, ne produit pas du tout de la rhodamine 6G pure. Mais, en faisant la balance des dépositions des experts, je crois que ce procédé donne du produit 6G pur, et, de plus, je pense qu'il y a des circonstances qui permettent de se rendre compte du désaccord entre les deux camps des experts. Non seulement nous avons le fait que les personnes habituées à fabriquer depuis des années le produit 6G doivent, selon toute probabilité, être à même d'apprécier les détails subtils de la pratique, mais encore les experts des défendeurs ont fait toutes leurs expériences premières et même celles sur lesquelles devait reposer la défense, dans des tubes à essai et sur de très petites quantités.

Eh bien, il y a une chose qui m'a satisfait, et qui est commune aux deux actions : c'est que les expériences faites dans des tubes à essais sont très incertaines Par exemple, il semble qu'une différence de résultats remarquable est observée suivant que les tubes sont placés verticalement ou horizontalement et, que des expériences conduites par la même personne et dans des conditions identiques ont

quelquefois donné des résultats extrêmement variés.

Ce n'est que plus tard, et sur une observation que je présentai, que les experts des défendeurs firent leurs expériences dans un autoclave.

Je ne puis réellement pas douter que ces messieurs, avec un peu plus de pratique, pourraient faire aussi bien que le Dr Bernthsen qui, lui, semble avoir réussi complètement à réaliser le procédé de l'exemple 3 dans un tube de verre. Les expériences faites dans des tubes ne sont jamais aussi satisfaisantes que celles faites sur une grande échelle. Je pense qu'un brevet de ce genre, traitant de réactions aussi subtiles et délicates, doit être jugé d'après les résultats qu'il donne lorsqu'il est appliqué par des personnes non seulement imbues des notions pratiques de chimie générale, mais aussi familiarisées avec le procédé lui-même, et quoique le procédé de l'exemple 3 n'ait pas été appliqué industriellement, je pense que des personnes habituées à fabriquer le produit 6G pur sont plus aptes à réussir que des personnes habituées à produire seulement la substance impure, ou bien uniquement accoutumées à des expériences de laboratoire.

En conséquence, je rends mon jugement en faveur des défendeurs, en ce qui concerne la question de contrefaçon du brevet 15374 de 87, et en ce qui concerne la validité du brevet 9633 de 92, relativement à l'exemple 2 ; et en faveur des plaignants en ce qui concerne toutes les autres questions.

C'est-à-dire que le brevet de la Badische subit le même sort que celui de Monnet, dans l'action précédente : les deux adversaires ont leur brevet invalidé.

Réflexions sur les procès de l'anisoline.

Par **M. Ch. Gassmann.**

Les lecteurs du *Moniteur scientifique* ont été tenus au courant des développements successifs de ces deux procès ; nous allons maintenant nous efforcer d'en dégager les réflexions qu'ils nous ont inspirées ; elles porteront non seulement sur l'affaire en cause, mais, d'une façon générale, sur la protection industrielle en Angleterre.

Rappelons en quelques mots ce dont il s'agit : la Badische anilin und soda Fabrik, en 1887, prit la première, des brevets pour les rhodamines. Elle a promptement reconnu la grande importance de cette classe de colorants, en a énergiquement suivi la piste, et pris un certain nombre de brevets de perfectionnement ; ces brevets portaient sur des rhodamines plus ou moins alcoylées ; cette alcoylation ne se produisait, suivant les indications expresses de la Badische, que dans les groupes amidés, ce qui allait du reste de soi, personne à ce moment ne supposant qu'une autre alcoylation fût possible.

Entre temps, d'autres maisons trouvèrent des procédés nouveaux pour la préparation de ces mêmes rhodamines, de telle sorte que, dès 1890, on put obtenir ces produits de diverses sources.

En 1891, M. P. Monnet découvrit le fait absolument nouveau et imprévu, qu'une alcoylation pouvait se produire en dehors des groupes amidés, que cette alcoylation donnait naissance à des éthers, et que ces éthers se distinguaient des rhodamines par des qualités remarquables qui en faisaient des colorants de haute valeur.

M. Monnet communiqua cette même année sa découverte à la Badische. Celle-ci se montra désireuse de s'assurer pour une somme insignifiante la totalité des droits de l'inventeur, disposé seulement à lui céder le brevet allemand. Ce ne fut qu'après de longues hésitations qu'elle se décida à acquérir ce seul brevet. Mais, entre temps, de concert avec la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, elle avait mis de suite à l'étude l'invention Monnet ; le résultat de ces travaux fut consigné dans plusieurs brevets, dont l'un, qui nous intéresse plus particulièrement, le brevet anglais 9633/92, a été reproduit *in-extenso* dans ce journal.

Dans le brevet Monnet 4677/92 dont nos lecteurs connaissent également la teneur, l'inventeur a cru devoir donner une explication de son invention ; il l'a fait en adoptant une théorie reconnue depuis comme erronée, mais qui était alors assez vraisemblable et basée sur les recherches classiques de Baeyer.

La situation de M. Monnet est typique. Voici un inventeur qui a découvert une réaction absolument imprévue et de haute valeur. Il s'empresse de s'en assurer la propriété, et donne dans son brevet loyalement tout ce qu'il sait, et ce qui, d'après lui, peut expliquer les faits.

La façon d'agir de la Badische est typique aussi. Ayant eu confidentiellement connaissance de l'invention Monnet, elle en reconnaît vite la haute importance, l'étudie de son côté, dans ses laboratoires, arrive à trouver le vrai sens de la réaction Monnet et prend à son tour des brevets, identiques au fond, mais donnant une explication plus exacte des réactions produites.

Examinons maintenant de quelle façon la Justice a, en Angleterre, envisagé cette affaire. Ce qui nous frappe d'abord, à la lecture des deux jugement, c'est que les deux brevets, le brevet Monnet et celui de la Badische, ont été déclarés nuls. Ceci n'a pas lieu de surprendre beaucoup et confirme bien la pratique de la jurisprudence anglaise ; le juge est tenu de considérer ce que dit le brevet, ni plus ni moins ; il ne peut pas être question de ce que l'inventeur a eu dans la tête, mais uniquement de ce qu'il a écrit. En échange de la protection accordée par le brevet, l'inventeur doit donner « the best of his knowledge », il doit expliquer son invention de son mieux et avec une entière bonne foi.

Ajoutons tout de suite que la question de bonne foi n'a été soulevée pour aucun des deux brevets. Si les brevets ont été annulés, cela tient à des erreurs qui ne furent révélées qu'après leur dépôt.

M. Monnet, dans son désir d'expliquer la réaction surprenante qu'il venait de découvrir, pensait qu'il y avait substitution dans les groupes phénoliques, donc anisolation. Il croyait que, comme pour l'anisol, le groupe alkylé remplaçait un métal, et il décrivait, comme premier pas de son procédé, la préparation du sel de potasse de la rhodamine.

Ceci semblait justifié aussi bien par les travaux de Bayer que par les résultats de l'analyse. Le chlorhydrate de rhodamine, en effet, traité par M. Monnet avec une solution de potasse très concentrée, précipitait un produit contenant plusieurs centièmes de potasse. Il a été reconnu depuis que, dans ces conditions, la potasse que l'on trouve n'est qu'une impureté, alors que c'est bien la base de rhodamine qui se précipite.

Le juge a trouvé que cette erreur était poussée trop loin dans le brevet, et c'est pour cette raison que le brevet a été annulé.

Très intéressant aussi le jugement sur le brevet de la Badische : Si l'on compare, avec le brevet Monnet, le troisième exemple donné par la Badische, il saute aux yeux que les procédés décrits sont absolument les mêmes, avec cette différence, bien entendu, que la Badische appelle rhodamine base ce que M. Monnet, par erreur, avait appelé sel de potasse de rhodamine.

Un chimiste n'attribuerait aucune importance à cette différence de dénomination, la réaction se produisant parfaitement, quelque soit le nom donné. Le juge, au contraire, l'a prise comme base pour déclarer que le procédé Monnet ne crée point une antériorité au procédé de la Badische. D'après lui, M. Monnet aurait montré comment on peut arriver aux anisolines en partant des sels alcalins des rhodamines, et la Badische, en démontrant que la base des rhodamines peut, elle aussi, servir comme point de départ, ce que le juge considère comme une invention indépendante de celle de M. Monnet.

Cette décision, d'accord avec le mode pratiqué par la jurisprudence anglaise pour apprécier les brevets, devient extraordinaire si l'on considère ses conséquences pratiques.

Admettons un moment que le jugement n'ait pas annulé le brevet de la Badische : M. Monnet, en préparant de la rhodamine 6G d'après les indications de son brevet, lèserait-il les droits de la Badische ?

. Évidemment non, puisque son brevet est antérieur à celui de la Badische.

La Badische, de son côté, fabriquant la rhodamine 6G d'après le troisième exemple de son brevet, serait brevetée pour ce procédé, mais elle ne pourrait pas empêcher M. Monnet de fabriquer d'après ce même procédé.

Tout ce que la Badische pourrait demander à M. Monnet, en vertu de ce jugement, serait d'appeler « sel de potasse » le produit de la réaction de l'alcali sur le chlorhydrate de rhodamine, et de ne pas se servir de la dénomination « rhodamine base ».

Comme nous l'avons dit plus haut, le brevet de la Badische est tombé pour d'autres raisons ; nos réflexions sont donc purement théoriques. Mais elles montrent combien il est difficile à un juge, n'ayant pas de connaissances chimiques, de pénétrer dans l'esprit des questions de chimie. Et pourtant, nous reconnaissons volontiers que M. Wills, qui a jugé les deux causes en question, est un homme très distingué, de la plus haute impartialité, et qui s'est donné une peine inouïe pour juger en connaissance de cause.

Nous avons dit que le brevet de la Badische est tombé dans le domaine public. Les causes qui ont amené ce résultat démontrent, une fois de plus, l'extrême prudence avac laquelle un brevet anglais doit être rédigé, et peut-être a-t-on raison de déclarer qu'il existe très peu de brevets anglais pouvant sortir victorieusement d'un procès.

Il a été établi que le deuxième exemple du brevet de la Badische, pour le moins, exige la présence du fer pour la production d'un produit pur, alors que le brevet n'en parle pas. C'est cette raison imprévue par tous qui a fait tomber le brevet pour insuffisance de description, et non pas l'antériorité du brevet Monnet, bien que le jugement ait expressément confirmé que ce dernier couvre les éthers des dialkylrhodamines. Il ne faut pas oublier que cette dernière décision, surprenante pour un chimiste, se base sur ce que le brevet Monnet opère avec un « sel de potasse » et que les rendements directs obtenus accusent seulement 70 $^0/_0$.

Tout le monde connaît les frais énormes qu'occasionne un procès en contrefaçon en Angleterre. Ils sont tels, que de grandes maisons seules peuvent défendre d'une façon efficace leurs brevets. L' « inventeur pauvre » n'osera que rarement recourir aux tribunaux anglais.

Il sera peut-être intéressant pour nos lecteurs d'apprendre que le cas qui nous occupe a occasionné, comme dépense à chaque partie, environ 200 000 francs.

Comment, dans ces conditions, un inventeur pauvre peut-il espérer pouvoir résister aux tendances monopolisatrices de certaines grandes usines qui sacrifient avec tant de facilité ces sommes énormes ; aussi croyons-nous qu'après les deux affaires, dont nous avons suivi les péripéties, les procès en contrefaçon en Angleterre seront encore plus rares.

Rien de plus positif en effet que la situation suivante :

L'inventeur désireux de se protéger, et ne saisissant pas dès le premier moment toute la portée de son invention, prend un brevet, imparfait, malgré son entière bonne foi et sa loyauté.

Commence alors le travail de celui qui est muni d'un grand apparat de chimistes, de laboratoires, etc. ; il se met à étudier les brevets pris par autrui, arrive à en éliminer les imperfections, prend alors un brevet, bon, celui-là, parce qu'il sera en règle avec la lettre de la jurisprudence, et profite de la découverte de l'inventeur réel, ainsi frustré de son bien.

Espérons donc que toutes les peines et sommes d'argent dépensées en cette instance ne l'auront pas été en pure perte, et qu'elles seront d'un bon secours aux Chambres de commerce anglaises, dans les efforts qu'elles font depuis quelques temps déjà pour obtenir du gouvernement une modification à la loi des brevets.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES ET LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis et Wahl

A. — BREVETS ALLEMANDS, ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN, DU 16 OCTOBRE AU 31 DÉCEMBRE 1897

Analysés par M. Gerber.

Procédé de préparation de dérivés de la m-naphtylènediamine. 3e addition au brevet n° 89061 et 2e addition au n° 90906. — Kalle et Cie, à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand, n° 94075, du 16 juin 1895.)

Au lieu de partir des acides naphtolsulfoniques employés comme matières premières suivant le procédé du brevet principal n° 90906, on peut employer à la préparation des mêmes dérivés de la m-naphtylènediamine les produits intermédiaires obtenus transitoirement dans la préparation des dits acides naphtolsulfoniques, soit, par exemple, les produits de la réaction des alcalis fondants sur les acides naphtalinetrisulfoniques correspondants.

Cette modification permet d'aboutir en une seule opération aux dérivés de la m-naphtylènediamine en prenant comme point de départ les acides naphtalinetrisulfoniques sans qu'il soit besoin d'isoler les acides naphtolsulfoniques formés.

Procédé de préparation d'une couleur disazoïque substantive mixte au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. allemand, n° 94080, du 3 septembre 1892.)

Parmi les colorants disazoïques mixtes dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique, la combinaison résultant de l'union de 1 molécule de cet acide avec 1 molécule de tétrazodianisol offre un intérêt particulier. Elle représente un colorant qui teint directement le coton sur bains de sel ou de savon, en belles nuances bleues à reflet verdâtre.

Procédé de préparation d'une couleur disazoïque substantive mixte au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. allemand, 94081, du 3 septembre 1892.)

Autre combinaison disazoïque mixte dérivée de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique, intéressante en tant que colorant substantif pour le coton, auquel il communique des nuances bleues pures en bain de sel ou de savon.

On l'obtient en unissant, suivant les procédés habituels 1 molécule de tétrazoditolyle avec 1 molécule d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique et 1 molécule d'acide α_1 naphtol α_2 sulfonique.

Procédé de préparation d'une couleur disazoïque substantive mixte au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_1 sulfonique. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. allemand, n° 94082, du 3 septembre 1892.)

Autre couleur disazoïque mixte dérivée de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol-α_2-sulfonique, teignant le coton, sur bains de savon ou de sels, en nuances bleues pures, obtenue en combinant 1 molécule de tétrazoditolyle avec 1 molécule d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique et 1 molécule d'acide β-naphtoldisulfonique R.

Procédé de préparation de couleurs azoïques au moyen de l'acide $\alpha_1\beta_2$ naphtylènediamine β_3 sulfonique. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, 93595, du 31 mars 1893.)

On obtient, en unissant l'acide m-naphtylènediaminesulfonique du brevet n° 89061 avec les diazodérivés des monamines ou les tétrazodérivés des paradiamines, des colorants d'un grand intérêt. Les premiers teignent la laine, sur bains acides, en nuances qui, suivant la monamine employée, varient du rouge ponceau jusqu'au jaune ou brun-noir. Ces colorants se distinguent par leur rendement, leurs propriétés égalisantes, leur solidité aux alcalis, aux foulons, à la lumière.

Les combinaisons des tétrazodérivés des p-diamines avec 2 molécules d'acide naphtylènediaminesulfonique sont des colorants coton à fort rendement, dont les nuances, allant du bleu-violet au brun, sont remarquablement pures et solides.

Du même acide $\alpha_1\beta_2$ naphtylènediamine β_3 sulfonique on peut dériver d'ailleurs une infinité de couleurs disazoïques mixtes dont les nuances varient suivant le choix des constituants, du jaune orangé au bleu-violet.

Procédé de préparation de couleurs vertes solides aux alcalis de la série du vert malachite. Joh. Rud. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand, n° 93701, du 19 janvier 1897.)

Les produits de condensation de l'acide benzaldéhyde-o-sulfonique ou de l'acide chlorbenzaldéhyde-o-sulfonique avec les alcoylamines aromatiques ou leurs acides sulfoniques sont soumis à la nitration. Les leucobases sulfonitrées ainsi obtenues se transforment par oxydation, suivant les méthodes connues, en couleurs vertes, de la série du vert malachite, offrant à un degré éminent la propriété rare de résister aux alcalis.

Procédé de préparation d'acides amidonaphtolsulfoniques. 4e addition au brevet 89061 et 3e addition au brevet 94075. — Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, 94079, du 8 décembre 1896).

Dans la préparation des acides m-naphtylènediaminesulfoniques au moyen des acides naphtolsulfo-

niques d'après le brevet n° 89061, on obtient, comme produits intermédiaires, des acides amidonaphtolsulfoniques. On arrive à séparer ces derniers en se basant sur des différences de solubilité.

Les acides m-amidonaphtolsulfoniques, étant extrêmement solubles, restent dans les eaux-mères des acides m-naphtylènediaminesulfoniques : on les déplace en saturant ces liqueurs par des sels minéraux, sel marin, sulfate de soude, etc.

Traités à nouveau par l'ammoniaque, ces acides amidonaphtolsulfoniques se métamorphosent en les acides m-naphtylènediaminesulfoniques correspondants.

Pour préparer les matières colorantes dérivées des acides amidonaphtolsulfoniques, il n'est pas nécessaire d'isoler ces acides, on peut faire usage directement des eaux-mères d'où s'est déposé l'acide m-naphtylènediaminesulfonique où l'on titre la substance active au moyen d'un diazo ou tétrazodérivé, suivant les méthodes analytiques connues.

Procédé de préparation de couleurs polyazoïques au moyen d'acides γ-amidonaphtolsulfonique. Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. allemand, 94115. — 28 janvier 1896.)

Les colorants faisant l'objet du présent brevet appartiennent au type :

$$P \begin{cases} Az = Az — \text{acide } \gamma\text{-amidonaphtolsulfonique} \\ Az = Az — \text{m. diamine} — Az = Az — R.OH. \end{cases}$$

Dans ce schéma P désigne un reste de paradiamine et le complexe — Az = Az — R.OH représente un diazodérivé d'un acide amidophénolsulfonique ou amidophénolcarbonique.

Les colorants de ce type se distinguent des disazoïques mixtes dérivés des métadiamines et de l'acide γ-amidonaphtolsulfonique (brevets n°s 57857 et 82694) par leur plus grande intensité et par leur indifférence aux acides. Ceux qui dérivent du complexe — Az = Az — R.OH, reste de l'acide p-amidophénolsulfonique, sont particulièrement solubles ; avec le reste amidosalicylique, les couleurs obtenues donnent des laques chromées insolubles.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques dérivés de l'acide amidonaphtolsulfonique. Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. allemand, n° 94144, du 22 janvier 1895.)

Ce procédé est une combinaison de ceux décrits dans les brevets 66351 et 64398. Au lieu de tétrazodiphényle et de ses analogues du brevet principal, on part de l'un des tétrazodérivés complexes décrits dans le brevet 64398 du type :

$$p \text{ diamine} \begin{cases} Az^2 — \text{acide } \gamma\text{-amidonaptholsulfonique} — Az^2 — \\ Az^2 — \end{cases}$$

On combine ce dérivé en solution alcaline avec un des colorants monoazoïques, obtenu en milieu acide, en partant de l'acide périamidonaphtolsulfonique. Finalement, on sature le composé intermédiaire ainsi formé par une amine ou un phénol.

Les nouveaux colorants engendrés par ce procédé teignent tous le coton directement en nuances variant du noir rougeâtre au noir verdâtre. L'influence la plus directe sur la nuance est exercée par la nature du constituant final, amine ou phénol.

C'est avec les métadiamines, employées à titre de dernier constituant que l'on obtient les produits industriellement les plus intéressants.

Couleurs monoazoïques solides, pour laine, obtenues au moyen des diazodérivés des acides amidonaphtolsulfoniques. Léopold Cassella et Cie, à Francfort s/M. — (Br. allemand, n° 94288, du 23 mai 1896.)

En faisant agir les diazodérivés de l'acide périamidonaphtolsulfonique sur une α-naphtylamine secondaire, on obtient des colorants violets indifférents aux acides et aux alcalis et d'une exceptionnelle solidité à la lumière. Si l'on part des acides périamidonaphtolsulfoniques, les combinaisons résultantes sont bien solubles à l'eau ; mais elles sont moins solides que celles obtenues avec les acides monosulfoniques.

Procédé de préparation d'une base dichlorée dérivée de la benzidine. Crumpsall Vale Chemical Works. Levinstein-Limited, à Manchester. — (Br. allemand, 94410, du 20 novembre 1896.)

La diacetbenzidine fondant à 315, décrite par Strakosch (1), est chlorée en solution acide par le chlorure de chaux ou par un autre hypochlorite approprié.

Au début de la réaction, la liqueur se colore en vert intense qui peu à peu s'affaiblit et finit par disparaître. Le dérivé chloré diacétylé se sépare au fur et à mesure à l'état de précipité cristallin, blanc jaunâtre. Il est avantageux de chauffer à 40° environ avant de recueillir sur filtre.

Le produit est extrêmement peu soluble dans la plupart des solvants organiques habituels. On le saponifie par ébullition avec de l'acide chlorhydrique, déplace et isole la base dichlorée par les moyens connus. La base libre est à peu près insoluble dans l'eau ; elle cristallise de sa solution dans la benzine en petites aiguilles groupées en rosettes fondant à 133°.

Vraisemblablement, les atomes de chlore se fixent dans la molécule en ortho par rapport aux groupes amido de la benzidine. Les colorants tétrazoïques dérivés de cette base dichlorée sont de nuances sensiblement plus bleutées que celles des couleurs de benzidine correspondantes dont elles se distinguent surtout par leur meilleure résistance aux acides.

Procédé de préparation de combinaisons doubles stables des diazodérivés aromatiques. « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94495. — 4 juin 1896.)

A une dissolution de diazodérivé aromatique on ajoute un sel d'étain et un sel de zinc ou d'aluminium

(1) *Berichte d. d. chem. Ges.* 5, p. 236.)

en même temps qu'on neutralise l'excès d'acide pour déterminer la séparation de la combinaison double.

On peut atteindre ce résultat par différents modes opératoires : par exemple, on mélange le sel acide de l'un des métaux avec la solution diazoïque et l'on délaie dans la liqueur la quantité calculée d'hydroxyde de l'autre métal, soit à l'état libre, soit sous forme de carbonate ou de sel alcalin ; on peut ajouter les deux sels métalliques à l'état de solution acide et neutraliser l'excès d'acide par un alcali convenable, craie, carbonate de magnésie ou bicarbonate de sodium. Bien entendu, toutes les opérations sont faites à basse température, de préférence vers 0° C.

Les combinaisons doubles ainsi obtenues sont non seulement peu altérables par elles-mêmes, mais elles offrent surtout l'avantage de fournir des couleurs pour impression qui ne moussent pas, même après vingt-quatre heures de séjour dans un atelier à température courante.

Procédé de préparation de l'acide acétanthranilique par oxydation de l'acét-o-toluide au moyen de permanganate en présence de sulfate de magnésie. Badische anilin und sodafabrik, Ludwigshafen s/M. — (Br. allemand, 94629. — 3 janvier 1897.)

En oxydant l'acét-o-toluide par le permanganate en présence de sulfate de magnésie, le rendement est bien plus favorable qu'en l'absence de sel magnésien. Cette amélioration s'explique par ce que l'alcali, mis en liberté dans la réaction, se transforme au fur et à mesure en sulfate avec déplacement d'une quantité équivalente de magnésie insoluble à peu près inerte pour l'action chimique.

Procédé de préparation d'acides hydrazonenaphtolsulfoniques. Gesellschaft fur Chemische Industrie, Bâle. — (Br. allemand, n° 94632, du 7 avril 1897.)

Des amidonaphtols diazotés, on dérive facilement, par les méthodes classiques, les hydrazinenaphtols correspondants. Ces corps, bien caractérisés, engendrent, avec les aldéhydes ou les cétones, des hydrazonenaphtols capables de s'unir avec les diazodérivés, tétrazodérivés et autres complexes diazoïques, connus sous la dénomination de « produits intermédiaires. » De là une nouvelle classe de colorants violets, bleus, gris, noirs et verts-noirs. Les nuances varient notamment suivant la nature de l'aldéhyde ou de la cétone employée pour former l'hydrazone : on observe un virage marqué vers le bleu ou le vert lorsque le reste benzylidène (reste aldéhydique ou cétonique) contient un groupe nitro, amido ou chloro dans la position para.

La préparation des hydrazones n'offre aucune difficulté ; on met en contact les constituants, hydrazinenaphtol ou acide hydrazinenaphtolsulfonique et aldéhyde ou cétone, à la température ordinaire, en solution aqueuse ou en suspension. Il convient d'éviter toute réaction alcaline. On laisse en réaction pendant longtemps, au besoin en chauffant doucement, entre 30 et 60° jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ne provoque plus de précipitation dans la liqueur ou que le précipité formé se redissolve facilement dans l'eau pure.

Préparation de couleurs disazoïques secondaires dérivées de l'acide carbonyle m-diamidosalicylique. Geo. H. Weiss, à Charlottenburg. — (Br. allemand, 94634, du 4 mars 1896.)

L'acide amidonitrosalicylique de Babcock (1), fondant à 22°, successivement traité par le gaz phosgène, puis réduit, fournit un acide carbonyl-m-diamidosalicylique dont le diazodérivé engendre, avec les amines, phénols, acides phénol ou amine carboniques ou sulfoniques, des colorants azoïques pour laine, montant sur mordants chromés.

On obtient notamment des couleurs intéressantes en pratique en couplant le diazodérivé carbonyle-m-salicylique avec l'α-naphtylamine, diazotant le complexe azoïque et le satisfaisant avec un acide naphtol, dioxynaphtaline, amidonaphtol-mono ou disulfonique.

Les acides dioxynaphtalinemonosulfonique G et amidonaphtolmonosulfonique G donnent des noirs très nourris et de toute pureté.

Couleurs anthracéniques bleues-vertes, teignant sur mordants. Badische anilin und sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 94125, du 19 août 1892.)

Les produits intermédiaires obtenus suivant les indications du brevet 89144 (2) sont soumis à l'action de l'ammoniaque à la température ordinaire ou au plus vers 80-90° au bain-marie.

Les colorants ainsi obtenus sont analogues à ceux du brevet 89144 ; ils s'en distinguent cependant par la nuance plus verdâtre qu'ils communiquent à la laine chromée.

Préparation de couleurs de la série du vert malachite au moyen d'aldéhyde o-chlorbenzoïque. Joh. Rud. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand, 94126, du 22 mai 1896.)

Ces nouveaux colorants dérivent des leucobases résultant de la combinaison de l'aldéhyde o-chlorbenzoïque avec : la diméthylaniline ; la diéthylaniline ; la monométhyl-o-toluidine ; la monoéthyl-o-toluidine.

Ces leucobases sont oxydées en milieu acide.

Procédé de préparation de rhodaminedialcoylamides. « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94237, du 14 novembre 1896.)

L'action de l'oxychlorure de phosphore sur les tétralcoylrhodamines donne naissance à un produit qui se condense avec les bases aliphatiques secondaires (amines grasses) en nouveaux colorants, offrant les caractères généraux des éthers rhodaminiques.

Ces pigments sont solubles dans l'eau en violet-rouge avec fluorescence rouge. Les carbonates alcalins les dissolvent sans altération, mais les alcalis caustiques les scindent en amine et rhodamine.

Procédé de préparation de couleurs analogues aux safranines. « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94238, du 26 février 1897.)

Par condensation de safranines alcoylées à l'un seulement des atomes d'azote (à l'azote azinique ?) avec

---

(1) *Berichte d.d. Chem. Ges.* XII, p. 1345. — (2) Brevets du *Moniteur*, 1897, p. 67.

les aldéhydes ou cétones non saturées ou avec les générateurs de semblables composés, suivie d'une oxydation, on aboutit à de nouvelles matières colorantes bleues ou grises. On peut réunir condensation et oxydation en une même opération.

Les safranines non alcoylées ne donnent, dans les mêmes conditions, aucun dérivé utilisable.

Couleurs azotées teignant sur mordants de la série de la naphtaline. « Farbenfabriken », anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 94395, du 15 septembre 1896.)

L'α_1 β_1 α_3 α_4 tétraoxynaphtaline, leucodérivé de la naphtazarine, se condense aisément avec les amines aromatiques ou leurs produits de substitution. On peut remplacer un ou plusieurs groupes hydroxyle par des restes d'amines. Les leucodérivés amidés ainsi obtenus se transforment par oxydation en matières colorantes bleues ou bleues-verdâtres, dont les sulfoconjugués teignent la laine sur bains acides.

Procédé de préparation d'une couleur bleue teignant sur mordants, au moyen de l'acide dinitro-anthrachrysonedisulfonique. « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94397, du 1er novembre 1896.)

En traitant l'acide dinitroanthrachrysonedisulfonique en solution dans l'acide sulfurique concentré par la poudre de zinc à une température de 50 à 80°, on aboutit à l'acide hexaoxyanthraquinone disulfonique du brevet n° 75490 (1).

Procédé de préparation d'une couleur teignant sur mordants par réduction de l'acide dinitro-anthraquinonedisulfonique. « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94399. — 12 mars 1897.)

En traitant l'acide dinitro-anthrachrysonedisulfonique en solution neutre ou faiblement acide par l'oxalate ou l'acétate ferreux ou par d'autres réducteurs analogues, on obtient une nouvelle matière colorante formant des laques avec les mordants. Si on la fixe sur laine en bain acide et qu'on passe ensuite en mordant de fluorure de chrome, on obtient de beaux violets. Ce pigment se distingue chimiquement de l'acide diamidoanthrachrysonedisulfonique du brevet principal par sa teneur plus faible en azote.

Procédé de préparation d'une couleur bleue thiazinique. « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94502, du 30 juillet 1896.)

L'acide p-amidodiméthylanilinethiosulfonique réagit facilement à chaud avec l'acide dinitro-α-naphtolsulfonique (jaune de naphtol S), pour donner naissance à une couleur thiazinique. La formation de la nouvelle molécule laisse intact le groupe sulfo du jaune de naphtol, de sorte que les sels de ce pigment thiazinique sont bien solubles dans l'eau chaude. Il est spécialement applicable à la teinture de la laine sur bains acides et donne des nuances d'une bonne solidité.

Couleurs bleues-vertes de la série du vert malachite, solides aux alcalis. Addition au brevet 93701 (voir plus haut). — Joh. Rud. Geigy, Bâle. — (Br. allemand, 94504, du 30 mars 1897.)

Au lieu d'introduire un groupe nitro dans la molécule colorante dérivée de l'aldéhyde-o-sulfobenzoïque par nitration de sa leucobase, on part directement d'un aldéhyde o-sulfobenzoïque nitré. On condense celui-ci, suivant les procédés connus, avec 2 molécules d'une amine aromatique alcoylée ou d'une amine alcoylée et sulfoconjuguée ; le leucodérivé sulfonitré est transformé en matière colorante par oxydation.

Production de couleurs polyazoïques au moyen d'acide m-phénylène ou toluylèneoxamique. Addition au brevet n° 86791 (2). — « Farbwerk Friedrichsheim », Dr Paul Remy, à Mannheim. — (Br. allemand, 94635, du 31 mars 1897.)

Les dérivés disazoïques et polyazoïques de la m-mononitrobenzidine, contrairement aux dérivés correspondants de la benzidine et de ses homologues, offrent, en général, peu d'affinité pour la fibre végétale.

Cependant on obtient des colorants polyazoïques substantifs en partant de la m-mononitrobenzidine ou de la m-mononitrotolidine en combinant le tétrazodérivé de l'une de ces bases avec 1 molécule d'acide m-phénylènoxamique ou m-crésylènoxamique et 1 molécule d'un acide amido ou phénolsulfonique ; le composé disazoïque ainsi obtenu est à son tour diazoté et saturé par une molécule d'une amine, d'un phénol, d'un acide amine ou phénol carbonique ou sulfonique.

Comparés aux colorants de même forme et constituants mais non nitrés, ces dérivés se distinguent par une bien plus grande solidité à la lumière et au lavage. Ils se fixent directement sur laine ou sur laine chromée et les teintures obtenues dans ce dernier cas sont d'une résistance tout à fait remarquable au foulage. Quelques-uns parmi eux jouissent de la propriété, d'un haut intérêt dans la pratique, de teindre en tons de mêmes nuances et presque aussi nourris la laine et le coton des tissus mélangés.

Préparation de leucodérivés de colorants azotés de la série de l'anthracène. 3e addition au brevet n° 91152 et 1re addition au n° 93223. — « Farbenfabriken », anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 94396, du 8 octobre 1896.)

On peut remplacer, pour la préparation des leucodérivés décrits dans les brevets 91152 et 93223, la quinizarine par l'amido oxyanthraquinone 1-4. Cette dernière peut s'obtenir de diverses manières, par exemple : en faisant agir l'ammoniaque sur la quinizarine à chaud, ou en condensant l'anhydride phtalique avec le p-amidophénol ou ses éthers, soit encore en traitant l'α-nitroanthraquinone par l'anhydride sulfurique.

Procédé de préparation d'acides anisolinesulfoniques. Addition au brevet n° 87977 (3). — « Farbwerke », anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94398, du 10 novembre 1896.)

Les éthers dialcoyl et trialcoylrhodamines (anisolines), se transforment déjà à la température ordi-

---

(1) Brevets du *Moniteur*, 1894, p. 148. — (2) Brevets, 1896, p. 161. — (3) Brevets, 1897, p. 63.

naire, sous l'action de l'acide sulfurique contenant de l'anhydride libre ou sulfoconjugué. Ces derniers, en raison de leur caractère fortement acide, jouissent de propriétés analogues à celles des acides rhodaminesulfoniques, mais les nuances qu'ils donnent sur laine diffèrent sensiblement de celles des rhodamines correspondantes.

L'un des colorants les plus intéressants de cette série est l'acide sulfonique de l'éther triéthylrhodaminéthylique qui monte sur laine en nuances presque aussi belles que la rhodamine extra B., mais éventuellement beaucoup plus nourries.

Matière colorante bleue du groupe du triphénylméthane. JACOB MEYER, à Berlin. — (Br. allemand, 94500. — 2 juin 1896.)

En condensant la tétraméthyldiamidobenzophénone avec la phényl-β-naphtylamine, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, on obtient un pigment qui, solubilisé par sulfoconjugaison, fournit un bleu soluble pour laine.

Procédé de préparation de combinaisons des couleurs soufrées avec les sulfites alcalins utilisables dans l'impression. Addition au brevet n° 91720 (1). — SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS. — (Br. allemand, 94501, du 27 juin 1896.)

Les colorants insolubles à l'eau, qui prennent naissance dans l'action du soufre et du sulfure de sodium sur les nitrotoluènes, nitroxylènes, dinitrotoluènes, dinitroxylènes, nitrotoluidines et nitroxylidines ou leurs dérivés amidés, peuvent être transformés, suivant le procédé de notre brevet principal, par l'action des sulfites ou bisulfites alcalins, en couleurs solubles dans les acides.

Préparation de couleurs bleues au moyen de la cérulignone et des amines aromatiques. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand, 94503, du 5 janvier 1897.)

La cérulignone est chauffée avec une amine aromatique primaire avec ou sans le concours d'un agent de dilution. Au lieu d'une amine on peut employer un dérivé amidosubstitué, par exemple une amine halogénée, méthoxylée, sulfoconjuguée, un acide amidocarbonique, etc.

Les colorants obtenus teignent la soie en nuances bleues, violettes ou rouges.

Procédé de préparation de rhodaminedialcoylamides. Addition au brevet n° 94237. — « FARBWERKE », anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94854, du 16 janvier 1897.)

Nous avons décrit dans nos précédents brevets un procédé de transformation des tétralcoylrhodamines en colorants du type des anisolines (éthers rhodaminiques ou rhodaminéthers), par l'action de l'oxychlorure de phosphore et des dialcoylamines. Le même procédé appliqué aux dialcoylrhodamines les transforme en dialcoylamides correspondantes, colorants analogues aux dialcoylrhodamine-éthers.

Préparation de colorants analogues aux safranines. Addition au brevet n° 94238. — « FARBWERKE », anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 94855, du 30 mars 1897.)

En poursuivant l'étude du procédé décrit dans notre précédent brevet, nous avons été amenés à condenser la diméthyl ou diéthylsafranine asymétrique avec l'aldéhyde formique, en milieu d'acide minéral concentré. Le produit de condensation, oxydé ensuite, donne d'intéressantes couleurs grises, d'une riche solidité aux alcalis et au savon.

Procédé de préparation de diamidophénylacridines asymétriques. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 94951, du 13 avril 1897.)

Par condensation de l'aldéhyde p-amidobenzoïque ou de ses produits de substitution alcoylés avec les dérivés alphylés de la métatoluylènediamine, on obtient la phosphine ou ses dérivés jusqu'ici inconnus, alcoylés dans le groupe amido.

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, il ne se produit pas dans cette réaction de leucodérivés qu'il faille oxyder pour aboutir aux colorants, mais bien les colorants eux-mêmes.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. THABUIS

Procédé de préparation des dérivés nitrés des acides sulfoniques des dérivés méthoxylés de la série du vert malachite, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 266561. — 3 mai 1897. — 20 août 1897.)

Objet du brevet. — Les métaoxydes dérivés du tétralkyldiamidotriphénylméthane, leurs sulfos et leurs homologues de la formule générale :

$$CH \begin{cases} C^6H^4\,(OH) \\ C^6H^4Az(Alkyl)^2 \\ C^6H^4Az(Alkyl)^2 \end{cases}$$

peuvent être convertis : 1° En nitroleucobases sulfoniques en les dissolvant à chaud dans l'acide sulfurique concentré, et en traitant ces solutions refroidies à 0° par la quantité voulue d'acide nitrique ; 2° en couleurs vertes et jaunes d'une grande solidité aux alcalis par oxydation des nitroleucobases sulfonées obtenues en 1°.

Description. — Exemple : 25 kilogrammes du métaoxytétralkyldiamidotriphénylméthanesulfoné sont

---

(1) Brevets, 1897, p. 145.

dissous à 50° C. dans 75 kilogrammes d'acide sulfurique concentré. Cette solution est refroidie à 10° C. On y ajoute lentement 9 kilogrammes d'acide nitrique à 40° B., en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 5° C. La masse est versée dans 300 kilogrammes d'eau glacée et neutralisée par de la soude caustique. La nitroleucobase sulfonée est filtrée. Avec 4,5 kil., on obtient le dérivé mononitré. On transforme en sel ammoniacal et on oxyde à la manière ordinaire.

Procédé de préparation de matières colorantes azoïques. Cert. d'add. au brevet pris le 31 juillet 1896, par Rod. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 258521. — 1er mai 1897. — 26 août 1897.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants azoïques en partant de la paradiamidoditolylamine, de la p-diamidodiphényltolylamine, de la p-diamidooxydiphénylamine-éther et de leurs homologues.

Description. — Le composé intermédiaire préparé d'après le brevet principal au moyen de 22,7 kil. de p-diamidoditolylamine et 24 kilogrammes d'acide $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol β_3 sulfonique (acide γ) est rediazoté, puis de nouveau alcalinisé par un excès de soude et additionné d'abord de 24 kilogrammes d'acide $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol β_1 sulfonique sous forme de sel de soude, enfin on ajoute une solution de 11 kilogrammes de métaphénylènediamine. Teint le coton non mordancé en noir bleuâtre.

Procédé de préparation de matières colorantes substantives (procédé Haas), par Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 266913. — 13 mai 1897. — 9 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de condensation des colorants azoïques nitrés, en solution alcaline, avec des dérivés des diamines dans lesquels un groupe amidé peut être libre ou acétylé, tandis que l'autre est copulé à la manière des azoïques. Ce brevet est une modification du brevet 202675 dans lequel on emploie des réducteurs en solution alcaline.

$$2AzO^2\,RAz = AzR + H^6 = 3H^2O + O\left\langle\begin{array}{l} AzRAz = AzR' \\ AzRAz = AzR' \end{array}\right.$$

Les colorants obtenus par ce procédé sont différents de ceux du brevet cité. On peut, par la même méthode, obtenir des dérivés mixtes et des dérivés asymétriques.

Description. — Exemple : 13,800 kil. de paranitraniline sont diazotés et sont copulés avec 30,400 kil. de disulfonaphtol (sel R) ; puis on transforme le dérivé ainsi obtenu en amidodérivé, que l'on mélange à l'état pâteux avec la matière colorante azoïque provenant de la copulation de 27,600 kil. de paranitraniline et 60,800 kil. de sel R. On délaye cette masse dans 5 000 litres d'une lessive de soude à 40° B. On chauffe à 75-85° pendant vingt-quatre heures et on précipite par le chlorure de sodium. C'est une poudre mordorée, soluble dans l'eau, teignant le coton en bleu franc sans aucun mordant.

Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes du groupe des phtaléines, par Société des fabriques baloises de produits chimiques Bindschedler, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 266985. — 17 mai 1897. — 11 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les acides dialkylamidoxybenzoylbenzoïques et leurs éthers alcooliques avec les amines aromatiques et les phénols. Ces colorants varient du jaune au rouge. Comme bases aromatiques on peut employer l'antipyrine et la phénylméthylpyrazolone, et comme agents de condensation, l'oxychlorure de phosphore et l'acide sulfurique concentré.

Description. — 10 kilogrammes d'éther alcoolique de l'acide diméthyl-amido-oxybenzoylbenzoïque sont chauffés huit heures au bain-marie avec 15 kilogrammes d'aniline et 7 kilogrammes d'oxychlorure de phosphore. On dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et on précipite par le sel marin. On peut préparer le sulfo. Pour cela on chauffe 28 kilogrammes de l'éther méthylique du même acide, par exemple, avec 220 kilogrammes d'acide sulfurique à 80 $^0/_0$ à la température de 120°-160° jusqu'à solubilité dans l'eau bouillante. On verse alors dans 1 000 litres d'eau et on isole la matière colorante après dissolution répétée dans les alcalis et précipitation par HCl.

Nouveau colorant bleu de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 266999. — 17 mai 1897.)

Objet du brevet. — Préparation de sulfos de la p-diamido chrysazine et de la p-diamidoanthrarufine qui donnent des colorants bleus qui se fixent directement sur laine non mordancée, par suite de la position para des groupes amidés et hydroxylés, celle du groupe sulfo étant quelconque. Ces acides se préparent : 1° les monosulfos en sulfonant directement les amidodérivés ; 2° les disulfos en disulfonnat l'anthrarufine et la chrysazine, puis dinitrant et réduisant.

Description. — Exemple de sulfonatiom et nitration : 30 kilogrammes d'anthrarufine, 120 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 $^0/_0$ d'anhydride sont chauffés à 100°-120° C. jusqu'à solubilité dans l'eau, on verse dans 4000 litres d'eau, on ajoute une solution chaude de chlorure de potassium pour transformer en sel de potasse. Sans isoler l'acide on peut additionner la fonte de 380 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. qu'on laisse couler à + 20° à 30° C., et 80 litres d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré au titre de 0,2 lit. d'acide nitrique par litre. On chauffe à 60° C. jusqu'à ce qu'un échantillon dissous et neutralisé donne une coloration bleu pur avec le chlorure stanneux en solution alcaline. On laisse refroidir, l'acide dinitré se dépose. On le recueille ; on le redissout dans 3 000 litres d'eau chaude, on ajoute 500 litres d'une solution saturée de chlorure de sodium. On réduit l'acide en prenant 3 kilogrammes du sel sodique, on dissout dans 250 litres d'eau chaude, on laisse refroidir à 30° C. On ajoute 14 kilogrammes de chlorure stanneux dissous dans 30 litres d'eau et 30 litres d'acide chlorhydrique concentré. La réduction est immédiate. On précipite par le chlorure de sodium ou par 60 litres d'acide

OH OH — CO, CO — AzH^2 AzH^2 AzH² OH — CO, CO — OH AzH^2

chlorhydrique. Ce corps est facilement soluble dans l'eau. Sa solution sulfurique est bleue et vire au vert par l'acide borique. Le dérivé de la chrysazine s'obtient de la même manière. On peut produire la matière colorante sur fibre en teignant de la laine en bain acide avec de l'acide dinitrosulfonique, puis en ajoutant au bain de teinture, après épuisement, un réducteur, comme, par exemple, le chlorure stanneux en faisant bouillir jusqu'à coloration bleue.

Procédé de préparation de tétrazoïques nouveaux et de matières colorantes qui en résultent, par Kullmann, et Rapp. rep. par de Mestral.— (Br. 267030.— 18 mars 1897.— 13 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer de nouveaux dérivés en partant du corps intermédiaire :

— Az = Az — R — Az = AzR' — Az = Az —

en faisant agir 1 molécule du dérivé tétrazoïque d'une p-diamine sur 1 molécule de l'acide sulfonique diazoté, soit d'une amido-naphtaline, soit de l'amidoazobe nzol, soit de ses homologues ou enfin d'une amine nitrée, amidée ou hydroxylée, benzénique ou naphtalinique préalablement diazotée.

Description. — On diazote, par exemple, 9,2 kil. de benzidine, on fait couler la solution ainsi obtenue de chlorure de tétrazodiphényle dans une solution d'acide diazobenzolsulfonique obtenue comme d'habitude au moyen de 8,6 kil. d'acide parasulfonique; on additionne d'acétate de sodium; le nouveau tétrazo se précipite sous forme d'une poudre brun foncé. Teint le coton non mordancé en nuance rouge turc.

(Tout le monde sait qu'un sel diazoïque ne copule pas avec un autre, sans quoi il serait, par exemple, impossible de préparer une solution acétique de sels diazoïques. Le procédé en question n'est donc qu'une méthode de préparation du mélange du rouge congo et du sulfobenzène-azo-acide-naphtionique, une simple contrefaçon du brevet des congos.)

Préparation de matières colorantes vertes tirant sur mordant au moyen des fluorescéines halogénées, par Badische anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry, — (Br. 267224. — 24 mai 1897. — 21 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'éosine et les fluorescéines dibromées par l'acide sulfurique concentré à 250° C. en présence d'acide borique.

Description — 10 kilogrammes de fluorescéine dibromée sont mélangés avec 10 kilogrammes d'acide borique. On introduit le mélange dans 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., en ayant soin d'agiter. On chauffe le tout à 240-250° C. jusqu'à ce que la fluorescéine ait disparu. Teint la laine chromée en vert.

Procédé de préparation de matières colorantes noires de la série de l'anthraquinone teignant le coton sans mordant, directement à froid. Cert. d'add. au brevet pris le 9 août 1895, par Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 249511. — 17 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action des sulfures et polysulfures alcalins l'alizarine, l'anthrapurpurine, la flavopurpurine, etc., etc.

Description. — 40 kilogrammes de sulfure de sodium à 65 °/₀ de sulfure, 15 kilogrammes de soufre, 10 kilogrammes d'un des produits ci-dessus, sont chauffés dans une marmite munie d'un agitateur jusqu'à ce qu'une tâte ne varie plus de couleur, on laisse refroidir, on pulvérise et emploie directement pour la teinture.

Procédé pour la préparation d'un colorant noir, par Cassella et Cie, rep. par Armengaud jeune. — (Br 267343. — 25 février 1897. — 28 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au brevet 259509, pris le 7 septembre 1896, par la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, consistant à chauffer une partie de dinitrophénol avec environ 2 parties de soufre et 5 parties de sulfure de sodium et à enlever les polysulfures en les transformant en thiosulfates.

Description. — 25 kilogrammes de dinitrophénol sont chauffés à 110°-140° C., avec 125 kilogrammes de sulfure de sodium et 50 kilogrammes de soufre jusqu'à formation du colorant. On titre le polysulfure pour savoir la quantité de sulfite à ajouter pour transformer en thiosulfate, et on chauffe à 160° C. jusqu'à solidification de la masse.

Colorants substantifs pour coton, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 267408. — 29 mai 1897. — 29 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par le soufre un mélange de para et de métadérivé de la benzine pour obtenir des colorants substantifs.

Description. — Hydroquinone 11 kilogrammes ; Métamidophénol 11 kilogrammes : soufre 3 kilogrammes. Chauffer à 200° C. ; arrêter l'opération quand l'acide sulfhydrique cesse de se dégager ; 2° Hydroquinone 11 kilogrammes ; métaphénylènediamine 11 kilogrammes ; soufre 3 kilogrammes; opérer comme ci-dessus.

Procédé de fabrication de matières colorantes brunes et noires, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 267361. — 28 mai 1897. — 28 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les acides amidonaphtolsulfos et amidodioxynaphtalinesulfos, etc., avec du sulfure de sodium et du soufre.

Description. — Chauffer 1 partie de 2 : 8 : 6 amidonaphtolsulfonate de sodium avec plusieurs fois son poids de sulfure de sodium et la quantité double de soufre à 100-120° C., en remuant pendant une heure. On fait monter peu à peu la température à 200-250° pendant quelques heures. On pulvérise le colorant.

Préparation de matières colorantes dérivées de l'acide anhydro-orthosulfamidobenzoïque, par Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, Monnet et Cartier, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 267442. — 31 mai 1897. — 30 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser cet acide avec des phénols, amidophénols, etc.

Description. — 18 grammes de sulfimide benzoïque sont chauffés pendant sept heures à 200-220° C., avec 22 grammes de résorcine et 22 grammes de chlorure d'aluminium ; la matière colorante est isolée après refroidissement par une solution sodique ; 2° 100 grammes de diméthylamidophénol sont chauffés à 165° environ avec 200 grammes d'acide sulfimidobenzoïque pendant trente-six heures. Le produit pulvérisé est suspendu dans une solution de soude et le tout porté à l'ébullition après refroidissement. On filtre le produit, puis on le triture pendant quelque temps avec de la soude caustique et on filtre. La base mise en liberté est dissoute dans l'acide chlorhydrique. La solution rouge dépose par refroidissement de petits cristaux d'aspect métallique. Le diméthyl et le monoéthylamidophénol donnent des produits analogues qui peuvent être transformés en matières colorantes résistant aux alcalis par l'acide sulfurique à 70 % à la température de 120 à 130° C. On peut remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique ou un autre acide. — *Exemple* : 5 parties de tétraéthylmétamidophénolsaccharine sont suspendus dans 30 parties d'acide sulfurique à 70 % et chauffés à 125-130° C. Le produit est versé dans 50 parties d'eau. Le sulfate est en jolis cristaux verts.

Procédé de fabrication d'une matière colorante rouge basique, par Actiengesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chasseyent. — (Br. 267451. — 31 mai 1897. — 2 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'une matière colorante rouge et basique en chauffant l'acide benzène azo α_1 naphtylamine β_1 monosulfonique avec de l'aniline et du chlorhydrate de naphtylamine.

Description. — Chauffer au bain-marie 8 kilogrammes d'acide benzène azo α_1-naphtylamine-β_1-sulfonique avec 4 kilogrammes de chlorhydrate d'α-naphtylamine et 20 kilogrammes d'aniline. La réaction commence à 95° et est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur, il se dégage de l'acide sulfureux et la fonte devient rouge bleuâtre. On continue à chauffer à 100° pendant une heure environ. On alcalinise, on chasse l'excès d'aniline, on dissout la base dans l'acide chlorhydrique et un peu de chlorure de zinc. Le colorant est facilement soluble dans l'eau et teint le coton mordancé au tannin en rouge-bleu très solide.

Préparation de diamidophénylacridines asymétriques et de leurs dérivés alcoylés, par Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 267848. — 14 juin 1897. — 19 octobre 1897.

Objet du brevet. — Procédé de préparation de diamidophénylacridines asymétriques et de leurs dérivés alcoylés par condensation de la p-amidobenzaldéhyde et de ses dérivés alcoylés comme la diméthyl-p-amidobenzaldéhyde avec les dérivés alcoylés de la métatoluylènediamine, tels que la phényl-m-toluylènediamine ou la p-tolyl-m-toluylènediamine.

Description. — *Exemple* : 3 kilogrammes de diméthyl-p-amidobenzaldéhyde et 5 kilogrammes de chlorhydrate de phénylmétatoluylènediamine sont intimement mélangés et chauffés en agitant dans une marmite émaillée à 140°-150° C., jusqu'à ce que la fonte soit devenue cassante. On extrait à chaud avec 200 litres d'eau additionnée de 2,5 kil. d'acide chlorhydrique à 1,05. La solution filtrée et refroidie est soumise à un traitement par le nitrate de potasse pour précipiter les résines. On filtre, refroidit et ajoute du chlorure de sodium. Le corps obtenu est représenté par le schéma suivant :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup Az \diagdown \\ \diagdown C \diagup \end{matrix} C^6H^2 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}$$
$$\text{(C lié à) } C^6H^4Az(CH^3)^2$$

Préparation de matières colorantes vertes et vert-bleu, dérivées du triphénylméthane, par Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 268172. — 24 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par du sulfite de soude la métanitrobenzaldéhyde et ses homologues et à condenser les produits obtenus avec des amines secondaires ou tertiaires sulfonées ou substituées.

Description. — *Exemple :* 15 kilogrammes de nitrobenzaldéhyde ; 100 de sulfite de soude cristallisé ; 300 à 400 d'eau sont chauffés au bouillon pendant deux heures, en présence de CO^2. On ajoute 25 kilogrammes d'acide sulfurique à 53° B., puis 20 à 30 kilogrammes de diméthylaniline, on chauffe dans un appareil à reflux à l'ébullition pendant quinze à vingt heures. On alcalinise avec $NaCO^3$; on fait passer un courant de vapeur d'eau pour éliminer l'excès de diméthylaniline. On ajoute ensuite 15 à 20 % de chlorure de sodium. La leucobase précipite. On l'oxyde à la manière ordinaire. Si l'on fait réagir le sulfite non sur la nitrobenzaldéhyde, mais sur la leucobase, on obtient de moins bons résultats ; il en est de même si la leucobase contient AzO^2 ou un groupe électro-négatif.

Procédé de production de sels diazoïques solides et stables, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 268262. — 28 juin 1897. — 28 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter les bases en solution sulfurique concentrée et à absorber l'excès d'acide au moyen de sulfate neutre de sodium.

Description. — 80 kilogrammes d'acide sulfurique sont traversés par un courant d'acide nitreux jusqu'à ce que 10 kilogrammes de ce dernier soient absorbés. On ajoute progressivement 30 kilogrammes de paranitraniline, en refroidissant. On ajoute à la solution claire 120 kilogrammes de sulfate de sodium calciné. Au bout de peu de temps, la masse devient solide, on la réduit en morceaux. Le produit résiste au choc et à la chaleur.

Perfectionnement dans la fabrication des matières colorantes, par Otto, rep. par Bert. — (Br. 267881. — 15 juin 1897. — 20 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Application de l'action de l'ozone sur les leucobases ou les mélanges servant à les obtenir pour la préparation de matières colorantes, et plus particulièrement action de l'ozone sur le groupe CH pour le transformer en carbinol. On peut, par exemple, faire réagir l'ozone à 100° sur une solution de chlorhydrate de tétraméthyldiamidotriphénylméthane, on précipite par le chlorure de zinc. On peut aussi faire réagir l'ozone sur le mélange capable de produire la leucobase.

Description. — 30 parties de diéthylaniline, 22 parties de benzaldéhyde et 13,4 p. d'acide sulfurique

à 66° B., sont chauffées en présence de l'ozone. (Ce procédé n'a absolument rien de nouveau et ne paraît brevetable que s'il y a un outillage spécial employé.)

Procédé de préparation de matières colorantes azoïques tirant directement sur coton, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 268465. — 5 juillet 1897. — 5 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Production de matières colorantes orangées par combinaison de la nitrométaphénylènediamine [1] avec les dérivés de l'acide paramido-azo benzènesulfonique ou sur les acides paramido-azosulfoniques analogues.

Description. — 27,7 kil. d'acide paramidobenzènesulfonique sont diazotés avec 7 kilogrammes de nitrite et 21 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 36,5 % d'acide. Le produit obtenu est introduit dans une solution très diluée de la quantité équivalente de nitrométaphénylènediamine, préparée avec 16 kilogrammes de ce dérivé dissous dans 2 000 litres d'eau et 21 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré. Le colorant se précipite si on chauffe doucement à 50-60° C. Après douze heures, on filtre et puis on dissout le résidu avec une solution diluée chaude de carbonate alcalin. On précipite par le chlorure de sodium. Matière colorante soluble dans l'eau, teint en orangé rougeâtre très solide aux alcalis, aux acides et à la lumière.

Cert. d'add. au brevet précédent pour la préparation de colorants azoïques substantifs, par Farbenfabriken. — (Br. 268465. — 6 août 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Emploi de la métatoluylènediamine nitrée fusible à 154° [2].

Préparation de matières colorantes solubles à l'alcali de la série du triphénylméthane, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 268558. — 8 juillet 1897. — 8 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes vertes à bleues des acides méta-oxysulfoniques, du benzène et de la naphtaline, de formule :

$$COH\begin{cases}\text{Alkyl}\begin{matrix}(2)SO^3H\\(4)OR\end{matrix}(SO^3)\\C^6H^4AzX^2\\C^6H^4AzX^2\end{cases}$$

dans lesquelles le carbone du méthane est en position ortho vis-à-vis du groupe sulfo et en para vis-à-vis du groupe oxyalkylé, en condensant le tétralkildiamidobenzhydrol avec les acides m-alkyloxysulfonique 1.3 8, méthoxynaphtalinedisulfonique et à oxyder les leucobases obtenues. Avec les monosulfos, il faut sulfoner ultérieurement soit avant, soit après oxydation. Les alkyloxysulfos (méta) sont obtenus à l'état de sels par l'action des oxysulfos sur l'éthyl ou le méthylsulfate de sodium.

Description. — Dissoudre 10 parties de tétraméthyl-p-diamidobenzhydrol et 8 parties de métaméthoxybenzènesulfonate de sodium dans 60 parties d'acide sulfurique concentré en agitant et refroidissant. Après quelques heures, on verse sur de la glace la solution aqueuse obtenue. On sépare le leucosulfo par addition de carbonate de sodium et d'acétate de soude. On décante l'eau et dissout dans l'acide chlorhydrique dilué, on additionne graduellement de la quantité calculée de bioxyde de plomb en pâte à 10 %. On filtre la solution bleue, on précipite l'acide sulfonique par la chaux, on évapore et filtre. Le résidu pulvérisé est mêlé avec cinq fois la quantité d'acide sulfurique à 20 % d'anhydride. Après sulfonation, on isole le colorant qui se présente sous l'aspect d'une masse d'un brillant cuivré, facilement soluble dans l'eau. Teint la laine en vert et résiste comme le bleu carmin breveté.

Cert. d'add. au précédent brevet, par la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — (Br. 268558. — 23 juillet 1897. — 22 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à alkyler les acides oxysulfoniques du brevet principal, oxyder et sulfoner.

Description. — 10 parties de tétraméthyldiamidotriphénylméthanoxysulfos sont dissoutes dans 40 parties d'eau contenant 2 parties de potasse caustique. On ajoute 5 parties de méthylsulfate de sodium, et on chauffe le tout pendant trois heures dans une chaudière à agitateur et à réfrigérant ascendant.

Préparation de colorants jaunes au moyen de la benzoïne, par Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 268637. — 10 juillet 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Condensation de benzoïne en solution sulfurique avec les acides oxycarboxylés aromatiques tels que l'acide gallique ou β-dioxybenzoïque.

Description. — 100 kilogrammes d'acide gallique, 1 600 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. sont refroidis à 0° — 5° C., On introduit 126 kilogrammes de benzène en agitant pendant vingt-quatre heures, on verse dans 8 000 litres d'eau. On obtient une matière colorante jaune. On la livre en pâte. Elle cristallise de sa solution acétique en aiguilles brun jaunâtre dont le dérivé acétylé fond à 237° C. Teint la laine chromée en nuances très résistantes au foulon.

Préparation de colorants de la série du triphénylméthane résistant aux alcalis. Cert. d'add. au brevet pris le 12 février 1897, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 263999. — 7 juillet 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer les leucodérivés du brevet principal obtenus par condensation des diamidobenzhydrols alcoylés avec l'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtylaminesulfonique par ceux obtenus avec les acides $\alpha_1\alpha_3$ naphtylamine sulfonique et leurs dérivés.

Description. — Chauffer au bain-marie 27 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzhydrol, 22,3 kil.

---

(1) *Berichte der D. Ch. Gesellschaft,* vol. VII, p. 1258. — (2) *Ber.* t. III, p. 1211.

d'acide $\alpha_1\alpha_3$ naphtylamine sulfo dissous dans 20 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. et 500 litres d'eau jusqu'à solubilité dans la soude ; laisser refroidir et séparer les cristaux de constitution :

HC — AzH² — SO^3H — $Az(CH^3)^2$

Dissoudre dans 400 litres d'eau et 100 kilogrammes d'acide sulfurique concentré Diazoter avec 7 kilogrammes de nitrite, puis ajouter 20 kilogrammes d'acide sulfureux dissous dans 200 litres d'eau contenant 10 kilogrammes de poudre de cuivre, bien refroidir et agiter. Le dégagement d'azote étant terminé, chauffer à 25° C., la solution qui contient le sulfo qui a cristallisé, pour le redissoudre. Ajouter du sulfate de sodium pour séparer l'acide que l'on transforme en sel sodique, 56,8 kil. de ce sel sont dissous dans 400 litres d'eau, on y incorpore à basse température une solution de 11 kilogrammes de permanganate. Après oxydation, on alcalinise. puis on oxyde par le peroxyde de plomb, on isole la matière colorante comme à l'ordinaire.

Elle a sans doute la constitution : $(CH^3)^2NC^6H^4$, $(CH^3)^2NC^6H^4$ > C < O — SO^2 ; — SO^3H.

Matières colorantes à fonction acide, par Prud'homme, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 268686. — 12 juillet 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Transformation au moyen de formaldéhyde et de bisulfite de colorants basiques de couleur déterminée en colorants de nuance différente. Application à la fuchsine, safranine, aux indulines, à la thionine, au violet de Lauth, etc., etc., en général à tous colorants renfermant un ou plusieurs groupes amidés primaires ou secondaires. Les proportions des différents réactifs varient suivant les nuances à obtenir.

Description. — *Exemple.* 1° Fuchsine : 1 kilogramme de fuchsine dissous dans 100 litres d'eau est additionné de 25 kilogrammes d'acide sulfurique au 1/10, 4 à 7 kilogrammes d'aldéhyde formique à 40 °/₀ et 10 à 20 kilogrammes de bisulfite à 30°. On laisse le tout en contact pendant trois ou quatre jours. La couleur rouge disparait et est remplacée par une couleur violette. Le colorant n'est plus précipité par les alcalis et le carbonate de soude, mais il est décoloré et se recolore par les acides. Les solutions ne teignent plus le coton tanné ni la laine en bain neutre, mais en bain acide Les solutions sont incomplètement précipitées par le sel marin, etc., mais elles le sont complètement par les amines primaires pour donner des laques très bleues qui sont décomposées par les alcalis concentrés qui régénèrent la matière colorante et isolent l'amine primaire.

2° Safranine : 1 kilogramme à l'état de chlorhydrate, dissoudre dans 30 litres d'eau, ajouter 15 kilogrammes d'acide sulfurique à 1/10, 3 kilogrammes de sulfite de soude à 30° B., et 1 kilogramme de formaldéhyde à 40 °/₀. Chauffer deux heures au bain-marie ; on précipite la matière colorante par le sel marin.

Procédé de fabrication de matières colorantes jaunes, résistant au lavage et à la lumière, de β-céto-aldéhydes, β-dicétones, d'acides β-cétoniques, et d'éthers de ces acides, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 269001. — 23 juillet 1897. — 21 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les β-céto-aldéhydes, β-dicétones, les éthers des acides β-cétoniques de la série grasse ou les éthers de l'acide malonique sous forme de combinaison sodique en solution, ou à l'état libre, en solution aqueuse ou en suspension avec les combinaisons diazoïques de l'acide sulfonique de la déhydrothiotoluidine, de la xylidine, de la primuline, de l'amidoazobenzène ou avec les tétrazos des sulfos du diamidodiphényle ou du diamidostilbène. Sulfonation des corps ainsi obtenus.

Description. — 1°) 34,3 kil. de déhydrothiotoluidine sulfonate de soude sont diazotés. On introduit le diazo dans une solution de 13 kilogrammes d'éther acétylacétique dans 12 kilogrammes de soude caustique à 40° B. et 500 litres d'eau additionnée d'une quantité de carbonate ou d'acétate de soude suffisante pour neutraliser l'excès d'acide. On précipite le colorant jaune verdâtre par le chlorure de sodium.

2° 38,8 kil. de benzidine disulfonate de soude ; 14 kilogrammes de nitrite, 500 litres d'eau ; on fait couler la solution obtenue dans 84 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19° B., et 200 litres d'eau à 10°-16° C. Après une heure, le produit est mélangé à 21 kilogrammes d'acétylacétone, 55 kilogrammes de carbonate de soude et 500 litres d'eau ; puis on précipite par le sel marin.

Matières colorantes tirant sur coton, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 269233. — 31 juillet 1897. — 29 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Production de matières colorantes bleues à noir bleuâtre en fondant avec du soufre, des sulfures alcalins, des polysulfures, etc., l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol, l'$\alpha_1\alpha_4$ dioxynaphtaline ou leurs sulfodérivés.

Description. — On incorpore 50 kilogrammes de sulfate d'amidonaphtol $\alpha_1\alpha_4$ dans une solution de 125 kilogrammes de soufre et 90 kilogrammes de sulfure de sodium dans 80 litres d'eau. On chauffe lentement à 200° en agitant, on couvre et continue à chauffer à 240° jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve en bleu indigo, et que l'intensité de la couleur n'augmente plus. Pendant la réaction, il se dégage de l'ammoniaque. Quand ce dégagement est terminé, on extrait par l'eau chaude en petite quantité jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus bleu verdâtre. On précipite par le sel. Nuance bleu indigo sur coton. Le résidu teint le coton en brun grisâtre.

Matières colorantes solubles à l'eau, tirant du violet au bleu, dérivées de la dinitroanthraquinone, par Badische anilin und soda fabrik. — (Br. 269428. — 7 août 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Colorants obtenus au moyen des matières colorantes (bleus d'anthracène), préparées par l'action de l'acide sulfurique ou chlorhydrique sur les colorants solubles dérivés de la dinitroanthraquinone ou des produits de la réduction de cette dernière par l'acide sulfurique fumant à 100-130° C., que l'on condense avec des phénols.

Description. — *Exemple.* : Chauffer plusieurs heures à 100-130° C., 10 kilogrammes de dinitroanthraquinone (1 : 4) avec 50 à 100 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 12 ou 40 % d'anhydride et 1,5 de soufre pulvérisé. Quand la fonte se dissout dans l'eau, on refroidit et introduit 8 kilogrammes d'acide sulfurique et chauffe à 50-60°. La fonte devient brune Après cinq à six heures, la réaction est terminée, on refroidit et verse dans l'eau glacée ; on évapore et précipite par le sel. On peut employer l'acide gallique et les naphtols pour obtenir les produits de condensation ci-dessus indiqués.

Procédé de préparation de l'acide para-dinitrodibenzyledisulfonique et des matières colorantes dérivées du stilbène, par Rod. Geigey, à Bâle, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 269466. — 9 août 1897. — 3 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir des oxydants tels que hypochlorites, hypobromites ou persulfates en présence des alcalis caustiques sur l'acide paranitrotoluènesulfonique : 1° Préparation de colorants jaunes au moyen de l'acide p-dinitrodibenzylsulfonique par l'action des alcalis caustiques avec ou sans alcool ; 2° Réduction de l'acide p-dinitrodibenzyldisulfonique pour obtenir des matières colorantes jaune-orange ; 3° Réaction en présence des alcalis caustiques sur les matières colorantes ci-dessus ou sur le jaune-soleil, le jaune direct G, la curcunime, ou leurs produits d'oxydation tels que l'or mikado ; 4° Oxydation en solution alcaline des colorants obtenus par réaction de l'acide p-nitrotoluènesulfonique sur les substances énumérées de 1 à 4 ; 5° Transformation du p-amidophénol et de ses produits de substitution contenus dans les revendications 1 à 4 en colorants plus solides par l'action des alcoylants et des benzylants ; 6° Réaction des substances désignées de 1 à 4 qui ne sont pas comprises dans les brevets 208626, 222554, 227271 et 264755 sur l'acide p-nitrotoluènesulfonique en présence d'alcalis caustiques ; 7° Réduction en milieu alcalin des colorants 4 à 7 ; 8° Oxydation en milieu alcalin des colorants 2 à 4.

Description. — *Préparation de l'acide p-dinitrodibenzylsulfonique.* — 12 kilogrammes de paranitrotoluènesulfonate de sodium et 50 litres d'eau chaude sont additionnés de 100 litres d'hypochlorite à 2 % d'hypochlorite et 40 kilogrammes de lessive de soude à 40° B. On chauffe à 70° C., il se sépare d'abord du paranitrotoluènesulfonate de sodium qui se redissout, puis le paradinitrodibenzylsulfonate que l'on sépare par refroidissement ; 2° 24 de p-dinitrodibenzylsulfonate de sodium, 300 litres d'eau chaude sont mis à digérer avec 50 kilogrammes de soude à 40° B. pendant une demi-heure à 70° C. On laisse refroidir, on neutralise par la soude, on filtre, additionne d'alcool, permet d'accélérer la réaction ; 3° 24 kilogrammes du même acide, 300 litres d'eau chaude, 80 kilogrammes d'ammoniaque à 22 %. 15 kilogrammes de poudre de zinc sont mélangés, il se produit une coloration orangée intense, on sépare par l'acide chlorhydrique la matière colorante qu'on lave et redissout dans le carbonate de sodium.

On peut condenser l'acide p-dinitrodibenzyldisulfonique avec les diamines, amidophénols, sulfothiobenzènes, amines et leurs dérivés avec le p-amidophénol. La matière colorante prend naissance d'après l'équation :

$$\begin{array}{l} CH^2 - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} SO^3Na \\ AzO^2 \end{array} \right. \quad AzH^2C^6H^4OH \\ \qquad + \\ CH^2 - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} AzO^2 \\ SO^3Na \end{array} \right. \quad AzH^2C^6H^4OH \end{array} = 3H^2O + \begin{array}{l} CH - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} SO^3Na \\ Az = AzC^6H^4OH \end{array} \right. \\ \Vert \\ CH - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} Az \left\langle \begin{array}{l} AzC^6H^4OH \\ O \end{array} \right. \\ SO^3Na \end{array} \right. \end{array}$$

avec la déhydrothioparatoluidine, on a :

$$\begin{array}{l} CH - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} SO^3Na \\ Az = Az - C^6H^3 - C \left\langle \begin{array}{l} S \\ Az \end{array} \right\rangle C^6H^3(CH^3). \end{array} \right. \\ \Vert \\ CH - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} AzO^2 \\ SO^3Na \end{array} \right. \end{array}$$

(avec SO^3Na sur le noyau C^6H^3 central.)

Procédé de préparation de matières colorantes substantives tirant sur coton au moyen des acides $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol β_3 sulfoniques alcoylés. Cert. d'add. au brevet pris le 2 octobre 1895, par Rod. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 250697. — 5 août 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à se servir de p-phénylène diamine ou mieux d'acétyl-p-phénylène diamine qu'on diazote, combine, saponifie et rediazote et combine de nouveau.

Préparation de nouveaux colorants bleus d'anthracène. Cert. d'add. au brevet pris le 17 mai 1897, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 266999. — 21 août 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1° Préparation des acides p-diamidoanthrarufine et p-diamidochrysazinesulfoniques en chauffant la paradinitroanthrarufine et la dinitrochrysazine avec des sulfites et bisulfites ; 2° Préparation de produits intermédiaires en chauffant avec des sulfites et des bisulfites les p-dinitro-

anthrarufine et p-dinitrochrysazine et transformation de ces produits intermédiaires en sulfos en chauffant avec des alcalis caustiques ou autres.

Description. — Chauffer 10 kilogrammes de pâte à 20 % de dinitroanthrarufine et 100 kilogrammes de bisulfite à 40°B. au bain-marie jusqu'à coloration violette.

Préparation de colorants rouges acides au moyen des métaamidophénols benzylés, par Badische anilin und Sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 269821. — 21 août 1897. — 15 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Condensation des alcoylbenzylmétaamidophénols avec les aldéhydes aromatiques ou leurs dérivés consistant à chauffer ces produits en solution aqueuse ou alcoolique.

Description. — 5,3 p. d'aldéhyde benzoïque sont chauffés avec 23 parties d'éthylbenzylmétaamidophénol et 100 parties d'acide sulfurique à 10 % en présence de 100 parties d'alcool pendant 12 heures dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement, le produit est changé en dérivé pyronique en chauffant 1 heure et demie 1 partie du leucodérivé pur avec 3 parties d'acide sulfurique concentré à 130°C. On verse sur la glace, on redissout le précipité, filtre dans 40 parties d'eau additionnée de carbonate de sodium. L'oxydation qui a commencé est achevée à la température de l'eau bouillante par addition d'une solution acide de perchlorure de fer à 10 % contenant une demie partie de chlorure et 1 partie d'acide chlorhydrique. On redissout dans le carbonate de sodium et on précipite par le sel marin. Corps rouge brillant, teint la laine et la soie en nuance rouge bleu résistant aux acides et aux alcalis.

Préparation de colorants bleus tirant sur mordants au moyen des dinitroanthraquinones, par Badische anilin und Sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 269849. — 23 août 1897. — 15 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Réduction partielle des dinitroanthraquinones, surtout 1 : 4 en faisant réagir l'acide sulfurique à 30 ou 50 % d'anhydride et l'acide borique en présence de réducteurs tels que le soufre à une température de 200°C.

Description — 10 kilogrammes de 1 : 4 dinitroanthraquinone, 10 kilogrammes d'acide borique cristallisé, 2 kilogrammes de soufre sont chauffés à 120°-130°C. avec 100 à 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 30 ou 40 % d'anhydride. On dissout la fonte dans 2000 à 3000 litres d'eau, on filtre et lave. On peut employer les mêmes proportions du dérivé anthraquinone, d'acide borique et de soufre et chauffer à 140-150°C. avec 200 parties d'acide sulfurique à 45 % d'anhydride.

Procédé de préparation d'acides aldéhydonaphtolsulfonique et aldéhydonaphtolcarboxylique, sulfocarboxylique et des matières colorantes qui en dérivent, par Rod. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 269911. — 24 août 1897. — 15 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Application de la méthode de Reimer à la production d'acides aldéhydosulfoniques de la série de la naphtaline.

Description. — Dissoudre 17,5 kg. du sel de soude de l'acide β-naphtolmonosulfonique de Schœfer à 70 % dans 150 litres d'eau bouillante, ajouter du chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique qu'il contient, filtrer, refroidir la solution, additionner de 25 kilogrammes de soude à 45°B et 8 kilogrammes de chloroforme. Chauffer dans un appareil à reflux à l'ébullition Après une heure et demie à deux heures, on augmente la température quelque temps jusqu'à l'ébullitidn de la liqueur alcaline, puis on neutralise par l'acide chlorhydrique, et on précipite par une solution de 8 kilogrammes de chlorure de baryum en y ajoutant un excès d'ammoniaque Le sel de baryum de l'acide β_1-oxy-$\alpha_1$naphtaldéhyde-β_3 sulfonique se sépare, on filtre à chaud pour éviter le mélange avec le sel de baryum de l'acide de Schœfer resté en excès.

On prend 40 kilogrammes de diéthylaniline, 47 kilogrammes du sel précédent, 40 kilogrammes d'alcool, 15 kilogrammes d'acide sulfurique concentré; on chauffe trente heures, on verse ensuite dans de l'acide chlorhydrique pour dissoudre la base en excès et le leucodisulfo reste insoluble. On filtre, lave avec du sel marin, puis on transforme en sel sodique par ébullition avec du carbonate de sodium, on filtre pour séparer le carbonate de baryum, on dilue dans 1000 litres d'eau. On oxyde, en refroidissant à 10°C, au moyen du permanganate en solution à 10 %, aussi longtemps que la couleur augmente. On sépare le colorant à la manière ordinaire. Teint la laine sur bain acide en vert.

Fabrication d'une diamidobase nouvelle et de matières colorantes polyazoïques qui en dérivent et teignant directement le coton, par Schneider, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 269940. — 25 août 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Préparation d'une base par combinaison de deux molécules de p-nitraniline diazotée avec 1 molécule de résorcine en solution alcaline ou de carbonate alcalin et par réduction de la dinitrophényldiazoazorésorcine obtenue :

$$C^6H^2(OH)^2 \begin{cases} Az = AzC^6H^4AzH^2 \\ Az = AzC^6H^4AzH^2. \end{cases}$$

2°) Fabrication de colorants substantifs sur fibres végétales par copulation de 1 molécule de la combinaison tétrazoïque de la base en solution alcaline, neutre, ou faiblement acide, avec deux molécules égales ou différentes d'une amine, phénol, amidophénol et leurs sulfos.

Description. — On prend 11 kilogrammes de résorcine, 43 kilogrammes de carbonate sodique, 2000 litres d'eau, on fait couler dans le mélange à 10°C. en mince filet, une solution de 28 kilogrammes de nitraniline diazotée et diluée à 1800 litres ; le diasazo se précipite, on l'agite une demi-heure, on chauffe à 80-90°C., on filtre. On met le produit en pâte, on en prend 40 kilogrammes et 800 litres d'eau, on chauffe à 50°-60°C. On ajoute en agitant, 250 litres d'une solution à 42 % de sulfure de sodium

cristallisé. La réduction se produit, la température s'élève, on la monte à 65-70°C. jusqu'à ce que la réduction soit complète ; puis, on triple le volume et on ajoute 90 kilogrammes de chlorure d'ammonium dissous dans un peu d'eau. La base est précipitée. Pour préparer des colorants, on opère comme il a été dit ci-dessus.

Procédé de fabrication de nouveaux dérivés de l'alizarine et de ses analogues, cert. d'add. au brevet pris le 23 juin 1890, par FARBENFABRIKEN, rep. par THIRION. — (Br. 206564. — 23 août 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé consistant à introduire des hydroxyles dans l'anthraquinone par traitement au moyen de l'acide sulfurique à 75-95 % d'anhydride à une température de 60° à 120°C 2°) A préparer un éther sulfurique de l'anthrarufine en traitant l'érythrooxyanthraquinone avec un excès d'acide sulfurique fumant très fort à une température ne dépassant pas environ 40°C., jusqu'à transformation complète en anthrarufine. L'éther de l'anthrarufine obtenu est saponifié.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. WAHL

Perfectionnements dans la production de colorants, HENRI-RAYMOND, VIDAL, Paris. — (Br. anglais 13093. — 13 juin 1896. — 13 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Couleurs produites par :

a) Action du soufre sur la paradiamido-thiazine (ou un mélange capable de produire cette dernière), seule ou en présence de paraphénylènediamine ou d'amidophénol.

b) Action du soufre sur la paraoxyamidothiazine (ou un mélange capable de la produire), soit seule, soit en présence d'amidophénol ou de paraphénylènediamine.

c) Action du soufre et de l'ammoniaque ou du phospham sur la paradioxythiazine (ou un mélange capable de la produire), soit seule, soit en présence d'amidophénol ou d'hydroquinone.

d) Action du soufre seul ou du soufre et de l'ammoniaque ou du soufre et du phospham sur la paradioxydiphénylamine, paraoxyamidodiphénylamine, paradiamidodiphénylamine ou des substances pouvant les produire.

e) Action du soufre et du sulfure de sodium sur le para nitro-oxyazoabenzol et sur le produit résultant de la combinaison du diazoïque de l'amidoazobenzol avec 1 molécule de phénol.

f) Action du soufre et de l'ammoniaque sur le paramidophénol seul ou en présence de sulfure alcalin.

Deuxièmement : les produits résultant de l'action du phospham

a) sur la paradioxythiazine et l'hydroquinone ou le paramidophénol.

b) sur la paramidooxythiazine, et l'hydroquinone ou le paramidophénol.

Troisièmement : Production de toutes ces couleurs en présence de sulfures alcalins avec des composés capables de donner naissance à des amido ou oxyamidothiazines ou dioxythiazines.

(Comparer ce brevet avec l'article : *Nouveaux colorants substantifs sulfurés*, par M. Vidal. *Moniteur Scientifique*, Sept. 1897, p. 655.)

Manufacture de dérivés du para-amido-α-naphtol et de colorants qui en dérivent, Dr OTTO NICHOLAS WITT. Berlin. — (Br. anglais 20676. — 18 septembre 1896. — 17 juillet 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Manufacture de naphtacétol en faisant réagir 1 molécule d'anhydride acétique sur 1 molécule de p-amido-α-naphtol ou ses sels en présence d'un excès d'acétate de soude.

2°) Manufacture de naphtacétol en chauffant du diacétyl-para-amido α-naphtol avec de la soude caustique jusqu'à ce qu'on ait une solution claire, puis précipitant par un acide.

3°) Manufacture de matières colorantes en faisant agir sur le naphtacétol des dérivés diazoïques.

Dans le para-amido α-naphtol on peut remplacer les atomes d'H à la fois dans le groupe AzH^2 ou OH, mais jusqu'ici l'on ne connaissait pas de moyen pour substituer dans l'un des groupes seulement.

D'après Michel et Grandmongin le produit de la réaction de l'anhydride acétique serait exclusivement le diacétyl-para-amido α-naphtol. (P. F. 158° C.)

D'après le présent brevet il n'en serait pas ainsi, et dans certaines conditions le groupe AzH^2 seul peut être acétylé. Le groupe OH étant intact, cette substance possède les propriétés des phénols ; de là le nom de naphtacétol.

Il s'obtient soit en faisant agir plus d'une molécule d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium sec sur le chlorhydrate de p-amido α-naphtol, ou bien en faisant agir des alcalis caustiques sur le diacétyl-p-amido-α-naphtol. On opère ainsi :

On mélange 10 parties de p-amido-α-naphtol avec 5 parties d'acétate de sodium sec, dans nn récipient approprié, on y ajoute 5 parties d'anhydride acétique diluées de 10 parties d'acide glacial. En mélangeant la pâte, il y a échauffement et on obtient une pâte fluide Si, à ce moment, on ajoute de l'eau, le naphtacétol se précipite Il vaut cependant mieux distiller l'excès d'acide acétique dans le vide. Le résidu est lavé et le naphtacétol peut être recristallisé dans l'alcool, il fond à 187° C.

En partant du dérivé diacétylé, on le mélange avec suffisamment de soude ou de potasse caustique concentrée pour former une pâte. En chauffant au bain-marie il y a dissolution ; on précipite alors par un acide.

Le naphtacétol se combine aux diazoïques, et ce fait peut être appliqué à l'industrie. Ainsi, l'on peut foularder le tissu dans une solution de naphtacétol rendue alcaline par Na^2CO^3, puis sécher. Il suffira d'imprimer ensuite avec des solutions épaissies de diazoïques.

Les nuances obtenues sont différentes de celles obtenues avec l'α ou le β-naphtol. On peut aussi préparer les colorants azoïques séparément et les employer pour la teinture ou l'impression.

Manufacture de colorants disazoïques basiques, Meister, Lucius et Brüning, Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 19976. — 9 septembre 1896. — 24 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Diazotation des dérivés de la p-amidobenzylamine alkylée dans la chaîne latérale et combinaison avec des diazoïques capables de se combiner, ou bien diazotation des colorants amido-azoïques produits des dérivés de l'amido-benzylamine et d'amines primaires, et combinaison à des phénols ou des amines.

Description. — Le brevet repose sur le fait que la p-amidobenzylamine et ses dérivés dans la chaîne latérale tels que la p-amidobenzyldiéthylamine etc., peuvent remplacer les bases amido-ammonium des brevets antérieurs. (Voir *Moniteur Scientifique*, sept. 1897, p. 151, brevet français. Préparation de matières colorantes disazoïques et basiques. Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline.)

Production d'une nouvelle base et de matières colorantes dérivées, Ivan Levinstein et Levinstein Limited. — (Br. anglais 25725. — 16 novembre 1896. — 31 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Production d'un nouveau dérivé chloré de la benzidine et emploi de celui-ci comme base pour la fabrication de matières colorantes.

Description. — Ewer et Pick ont préparé des couleurs dérivées d'une dichlorobenzidine obtenue en partant de métachloronitrobenzène, mais ces couleurs ne possèdent pas d'affinité pour le coton. Les couleurs dérivées de cette nouvelle base possèdent la propriété de teindre directement les fibres végétales.

Exemple. — 26,8 kilos de diacétylbenzine sont dissous dans 3 kilos d'acide sulfurique ordinaire et la solution versée dans de l'eau glacée. On ajoute ensuite graduellement, en agitant, une solution d'un hypochlorite à 10 $^0/_0$ en quantité suffisante pour former la dichlorobenzidine, on maintient la température basse. La réaction est finie quand la couleur verte qui se produit au début a fait place à une coloration jaunâtre. On chauffe à 40° C. et après 12 heures on filtre la dichlorodiacétylbenzidine ; on saponifie par de l'acide chlorhydrique à 20 $^0/_0$ bouillant.

Les matières colorantes dérivées de cette nouvelle base sont plus solides aux acides que les colorants obtenus avec la benzidine (Congos), et leurs nuances plus bleues.

La diacétylbenzidine dont il est question s'obtient facilement en chauffant la benzidine avec un excès d'acide acétique glacial. Le dérivé acétylé se précipite cristallisé.

Perfectionnements dans la fabrication de matières colorantes, Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gillard, P. Monnet et Cartier à Lyon. — (Br. anglais 21196. — 24 septembre 1896. — 31 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Condensation de saccharine et de résorcine avec ou sans agents de condensation. Les matières colorantes ainsi obtenues sont les saccharo-fluoresceines ; on peut les halogéner.

Exemple. — 22 parties de résorcine sont chauffées avec 18 parties de saccharine pendant 7 heures à 280-220° C., la masse devient fluide, puis s'épaissit, et finalement devient jaune. Par refroidissement elle devient solide, elle est alors pulvérisée et traitée par du carbonate de soude étendu et froid. Il reste un résidu brun-noir soluble dans les alcalis chauds.

La solution dans le carbonate de soude obtenue ci-dessus est colorée en orangé, et, diluée, possède une fluorescence verte. La matière colorante peut être précipitée par un acide et purifiée en dissolvant dans l'alcool et précipitant par l'eau. C'est un produit soluble dans les alcalis avec fluorescence verte, on lui a donné le nom de saccharo-fluorescéine.

On le purifie en le convertissant en dérivé acétylé, puis le saponifiant par la potasse alcoolique. A l'état pur la saccharo-fluorescéine est cristallisée et fond à 265°-267°. On peut la convertir en dérivés halogénés. Le dérivé bromé a des propriétés analogues à l'éosine, mais les nuances sont plus bleues.

Perfectionnement dans la production de matières colorantes, par la Société chimiques des usines du Rhône, anciennement Gillard, Monnet et Cartier. — (Br. anglais 21197. — 24 septembre 1896. — 4 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Manufacture de nouveaux colorants appelés sulfo-rhodamines en chauffant la saccharine avec les métaamidophénol, métaamidocrésol, mono ou dialkylés.

Description. — Dans le brevet anglais 21196 de 1896 on a décrit des produits de condensation de la saccharine avec la résorcine ; d'une façon analogue l'on peut condenser les métaamidophénols.

On chauffe le diéthylmétaamidophénol avec deux fois son poids de saccharine pendant 36 heures à 165°C. ; si l'on ajoute un agent de condensation, la durée est plus courte Le produit de la réaction est refroidi, pulvérisé et mis en suspension dans une solution de carbonate de soude ; la quantité de Na^2CO^3 doit être au moins égale à la moitié du poids de saccharine ; la solution est chauffée à ébullition, puis refroidie et filtrée ; l'excès de saccharine se trouve dans le liquide et peut être extrait par précipitation par un acide. Le produit que l'on a séparé par filtration est brun à reflets métalliques, on peut le purifier en le faisant digérer avec de la soude caustique, on obtient une poudre légèrement colorée qu'on lave à l'eau, puis que l'on dissout dans de l'eau acidulée par HCl. La solution, qui possède une belle couleur rouge, est filtrée, et, par refroidissement, elle laisse déposer des cristaux verts à reflets métalliques. La matière colorante est peu soluble dans l'eau, par ébullition la solution est décolorée et la couleur se précipite en flocons violacés, mais la couleur reparaît en acidifiant ; par addition d'un alcali, il y a également décoloration et précipitation.

Production de nouvelles matières colorantes azoïques, par W. H. Claus, A. Rée et Marchlewski, à Manchester. — (Br. anglais 26210. — 20 novembre 1896. — 2 octobre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Production de matières colorantes de la formule générale :

$$D \begin{matrix} \diagup N^2 - G^2 - N^2 \diagdown \\ \diagdown N^2 - XX - N^2 \diagup \end{matrix} D$$

En combinant 2 molécules d'une paradiamine tétrazotée avec 1 molécule du composé obtenu en copulant l'acide γ-amidonaphtol monosulfonique diazoté avec l'acide amidonaphtoldisulfonique H en solution acide, puis, combinant le produit intermédiaire ainsi obtenu avec 2 molécules d'une amine, phénol, résorcine, etc., en solution alcaline. (Dans la formule, D = p-diamine. G^2 = l'amidoazoïque obtenu par combinaison de l'acide γ-diazoté avec l'acide H et X = une amine phénol, etc.).

2°) Production de matières colorantes de la formule générale :

$$D \begin{cases} N^2 \text{———} G^2 \text{———} N^2 \\ N^2 - G - G - G - N^2 \end{cases} D$$

En combinant 2 molécules d'une paradiamine tétrazotée avec 1 molécule de l'amidoazoïque obtenu en copulant l'acide γ-amidonaphtolsulfonique avec l'acide amidonaphtolsulfonique H en solution acide et combinant le produit intermédiaire avec 2 molécules du composé obtenu en faisant agir l'acide γ-amidonaphtolsulfonique diazoté sur une amine phénol, etc.

3°) Production de matières colorantes de la formule générale :

$$D \begin{cases} N^2 \text{———} G^2 \text{———} N^2 \\ N^2 - X - YY - X - N^2 \end{cases} D$$

dans laquelle D représente une p-diamine, G^2 l'amido azoïque déjà mentionné, X l'acide γ-amidonaphtolsulfonique, l'α-naphtylamine, l'acide naphtylaminesulfonique 1,6 ou 1,7 et Y un phénol ou une diamine.

On procède ainsi : On combine 2 molécules d'une paradiamine tétrazotée avec 2 molécules d'α-naphtylamine ou son acide sulfoné 1,6 ou 1,7 le produit intermédiaire est copulé avec 1 molécule de l'amidoazoïque G^2 déjà mentionné. Le produit est ensuite tétrazoté et combiné avec 2 molécules d'une aminephénol, etc.

4°) Production de matières colorantes du type :

$$D \begin{cases} N^2 - G^2 - N^2 \\ N^2 - G^2 - N^2 \end{cases} D$$

en combinant 2 molécules d'une diamine tétrazotée avec 1 molécule de l'amidoazoïque G^2 en solution acide, puis combinant ce produit intermédiaire avec une nouvelle molécule de l'amido azoïque G^2.

Description. — Ce brevet ressemble au brevet 18020^{96} des mêmes (1) dans lequel on décrit des dérivés de l'azoïque obtenu en combinant l'acide γ-amidonaphtolsulfonique avec lui-même en solution alcaline. Dans ce nouveau brevet, l'azoïque est obtenu en combinant l'acide γ-amidonaphtolsulfonique avec lui-même en solution acide.

Manufacture de dérivés de la série des acides indoxyliques et de matières colorantes de la série de l'indigo, par Rubin Blank, Berlin. — (Br. anglais 19946. — 9 septembre 1896. — 31 juillet 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation d'acides amidomaloniques ou de leurs éthers acides de la formule R_{ar} NY. CH $(COOR)^2$ dans laquelle « R_{ar} » indique un radical aromatique, Y un groupement monoatomatique et R un alkyle ou de l'hydrogène ; le procédé consiste à faire agir les amines aromatiques sur les acides ou les éthers acides maloniques halogénés.

2°) Procédé de transformation de ces acides amidomaloniques, de leurs éthers acides ou de leurs sels en acides des éthers indoxyliques, en les chauffant avec ou sans agent de condensation.

3°) Procédé de transformation des acides indoxyliques ou de leurs éthers acides en matières colorantes de la série de l'indigo en faisant passer un courant d'air dans leurs solutions alcalines.

4°) Procédé de transformation des acides indoxyliques, des éthers, des indigos, ou de leurs dérivés en acides sulfoniques par l'action de l'acide sulfurique.

Description. — La réaction des amines aromatiques sur les acides maloniques halogénés a lieu suivant l'équation.

$$R_{ar}\ NYH + CHX\ (COOR)^2 = R_a\ NYCH\ (COOR)^2 + HX$$

R_a = radical aromatique. Y = un radical monoatomique.
M = un élément halogène. R = alkyle ou hydrogène.
Ces dérivés amidomaloniques subissent une condensation intra-moléculaire indiquée par la formule :

$$\begin{matrix} \diagdown \\ C.NY.CH \begin{cases} COOR \\ COOR \end{cases} \\ | \\ CH \\ \diagup \end{matrix} - ROH = \begin{matrix} \diagdown & & \\ C & - & NY \\ | & & | \\ C & & CH.COOR \\ \diagup & \diagdown\ \diagup & \\ & CO & \end{matrix}$$

Il y a élimination d'eau ou d'alcool.

Avec les éthers acides il suffit de chauffer vers 200°C., mais avec les acides il faut employer un agent de condensation, car ils ne supportent pas une très haute température.

Ces réactions s'accomplissent aussi si le troisième atome d'H de l'amine est substitué par un alkyle, mais il faut que dans le radical aromatique les deux positions ortho ne soient pas occupées.

Exemple I. — *Préparation des éthers acides amidomaloniques.* — 10 parties d'éther monoéthylique de

(1) Voir *Moniteur scientifique*, septembre 1897, p. 156. Brevets.

l'acide monobromomalonique (1 molécule) sont mélangées avec 7,8 p. d'aniline (2 molécules). La masse devient épaisse et bientôt après il se sépare des cristaux ; après un ou deux jours, on chauffe au bain-marie pendant deux heures. On ajoute 50 parties d'eau et un peu d'HCl et le tout est agité, l'excès d'aniline est dissous et l'éther amidomalonique se précipite sous forme d'huile que l'on sépare et que l'on place dans un endroit froid où elle se prend en cristaux qui peuvent être purifiés par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. On obtient les acides amidomaloniques en saponifiant les éthers par les alcalis ou les terres alcalines, ou bien en faisant agir les amines sur les acides maloniques halogénés.

Exemple II. — *Condensation en acides indoxyliques.* — L'éther anilidomalonique précédent est introduit dans une cornue chauffée uers 260-265° dans un bain de paraffine, l'éther fond et il se dégage de l'alcool, la masse s'épaissit et se colore. Après cinq minutes, on retire la cornue et on reprend la masse par l'alcool, puis on laisse refroidir, il se sépare une petite quantité de cristaux jaunes, on filtre et dans le filtrat on précipite l'éther de l'acide indoxylique par l'eau, il est identique à celui décrit par A. Bayer. L'acide s'obtient par saponification de l'éther ou bien en traitant l'acide anilidomalonique par la soude caustique vers 300-350°C.

Production d'un colorant bleu pour laine, par Léopold Cassella et C°, Frankfort s/Mein. — (Br. anglais 24134. — 29 octobre 1896. — 11 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Production de matières colorantes azoïques en combinant les diazodérivés des périamidonaphtols sulfoniques avec l'amidonaphtol 1,5 ou ses acides sulfoniques.

Description. — Les dérivés diazoïques des acides périamidonaphtolsulfoniques sont très sensibles à l'action des alcalis, mais peuvent néanmoins être employés en solution faiblement acide pour la production de colorants azoïques. C'est ainsi que dans le brevet anglais 12556^{96} on a décrit un colorant violet résultant de la combinaison du diazoïque de l'acide amidonaphtoldisulfonique H (1.8.3.6) avec la monoalcoylnaphtylamine (1).

L'étude de ces dérivés a démontré que le composé obtenu par combinaison du diazoïque de l'acide périamidonaphtolsulfonique avec le 1,5 amidonaphtol en solution acide est une matière colorante d'un bleu pur qui est caractérisé par une grande solidité à la lumière.

Exemple. — 32 parties d'acide amidonaphtolsulfonique 1. 8. 3. 6 sont diazotées avec 35 parties d'HCl et 7 parties de nitrite de soude, le diazoïque qui se précipite est filtré, lavé avec de l'eau salée puis mis en suspension dans 500 litres d'eau ; 16 parties de 1,5 amidonaphtol sont dissoutes dans 15 parties d'HCl et 300 parties d'eau, on ajoute cette solution à la première, puis ensuite une solution de 30 parties d'acétate de soude.

Après quelque temps, la solution est devenue bleue, elle est neutralisée par 20 parties de carbonate de soude et la couleur précipitée par NaCl. A la place de l'acide amidonaphtoldisulfonique 1. 8. 3. 6 on peut employer d'autres acides sulfonés des périamidonaphtols.

Perfectionnement dans la préparation de dérivés halogénés de l'acétone, par Léonhard Lederer, Munich. — (Br. anglais 17692. — 28 juillet 1897. — 18 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés halogénés de l'acétone en faisant réagir le chlore, brome, iode sur l'acide acétone dicarbonique.

Description. — Les éléments halogènes réagissent facilement sur l'acide acétone dicarbonique, il y a élimination d'acide carbonique.

A 10 parties d'acide acétone dicarbonique dissoutes dans 100 parties d'eau on ajoute 20 parties d'iode, puis graduellement 9 parties d'acide iodique. La réaction s'accomplit rapidement avec dégagement d'acide carbonique et est finie quand tout l'iode a disparu. L'iodacétone qui se sépare est lavée et séchée à la température ordinaire. C'est une poudre cristalline jaunâtre qui fond anhydre à 78°C.

Manufacture et production d'acides sulfiniques de la série aromatique, Farbenfabriken vorm Bayer et C°, Elberfeld. — (Br. anglais 26139. — 19 novembre 1896. — 25 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Production d'acides sulfiniques de la série aromatique en faisant agir l'acide sulfureux en présence du cuivre sur les diazodérivés des amines primaires aromatiques.

Description. — Les sulfates des diazoïques d'amines primaires peuvent être facilement transformés en acides sulfiniques par l'action de l'acide sulfureux en présence du cuivre. La réaction a sans doute lieu en deux phases.

$$\text{I} \qquad C^6H^5 - Az = Az - SO^4H + H^2SO^4 = C^6H^5 - Az = AzSO^3H + H^2SO^4$$

$$\text{II} \qquad C^6H^5 - Az = Az - SO^3H + \left\{ \begin{array}{l} H^2SO^3 \\ \text{ou Cu} \end{array} \right. = C^6H^5 - Az = Az - SO^2H + \left\{ \begin{array}{l} H^2SO^4 \\ \text{ou CuO} \end{array} \right. + Az^2$$

Exemple. — Production d'acide benzène sulfinique.

1 partie d'aniline est dissoute dans un mélange de 3 parties H^2SO^4 + 15 parties H^2O puis diazotée et la solution de diazo est rapidement introduite sous bonne agitation dans une solution saturée d'acide sulfureux à laquelle on a ajouté 6 parties de cuivre en poudre. Quand il n'y a plus dégagement d'azote, on extrait l'acide sulfurique à l'éther.

Dans un autre exemple on donne la formation d'un acide sulfinique du triphénylméthane.

Ce brevet est identique au brevet français n° 262787 du 4 janvier 1897.

Perfectionnements dans la production de couleurs, par Léon Paul Marchlewski, Edgar Wilson et Ebenezer Stewart, Londres. — (Br. anglais 21498. — 29 septembre 1896. — 25 septembre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Conversion du Gossypol (2) en matière colorante sous l'influence de l'action oxydante de l'air en présence d'alcalis libres ou carbonatés.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, septembre 1897, p. 155.)
(2) *Moniteur scientifique*, septembre 1897, p. 154, brevet anglais 9477.)

2°) Conversion du gossypol ou de ses produits d'oxydation en matières colorantes contenant du soufre en les chauffant à 250-300°C. avec des sulfures alcalins et du soufre.

Description. — 1°) Le gossypol est dissous dans des alcalis et oxydé par un courant d'air, puis la matière colorante est précipité par un acide. Elle teint la laine et le coton mordancés, elle est appelée *brun d'oxygossypol.*

2°) Le gossypol ou le brun d'oxygossypol est chauffé avec 5 à 10 fois son poids de sulfure de sodium à 120°C., puis, plus tard, à 250°. La matière colorante teint le coton non mordancé en brun.

Procédé perfectionné pour obtenir la benzine et hydrocarbures similaires, par Gustave Schultz, Munich. — (Br. anglais 26771. — 25 novembre 1896. — 25 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé permettant d'augmenter le rendement en benzine et hydrocarbures analogues dans la fabrication du gaz et du coke consistant à faire passer les résidus que l'on obtient lors de l'extraction des hydrocarbures du goudron, dans des récipients chauffés au rouge et contenant du coke. Les vapeurs sont ensuite condensées.

Description. — Jusqu'ici l'on ne parvenait qu'à obtenir un faible rendement en hydrocarbures (benzol, toluol, xylol, naphtaline et anthracène) en partant du goudron de houille, tandis que l'on avait une très grande quantité de poix (environ 50 % du poids de goudron) et de résidus huileux (40 %). Par la présente découverte il serait possible d'obtenir de ces résidus huileux dont les hydrocarbures dont il est question ont été retirés, une nouvelle quantité d'hydrocarbures en les faisant passer dans des tubes chauffés au rouge, puis en condensant les vapeurs.

Perfectionnements dans la manufacture de colorants pour coton, Arthur Ashworth, à Bury (Lancashire). — (Br. anglais 18762. — 13 août 1897. — 25 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1°, à traiter les dérivés nitrés, amidés, nitro-amidés, des acides oxycarboniques par le soufre et les sulfures alcalins, pour obtenir des colorants directs.

2°) Procédé consistant à traiter un mélange de dérivés, nitrés, amidés, nitro-amidés des acides oxycarboniques de la série aromatique et de composés tels que : les phénols, naphtols ou nitrosophénols ou naphtols, amidophénols ou naphtols, etc., par du soufre et des sulfures alcalins pour obtenir des colorants directs.

3°) Traitement des matières colorantes appelées jaunes d'alizarine (nitranilines diazotées + acide salicylique) ou du même type par le soufre et les sulfures alcalins.

Exemple I. — A 60 parties de sulfure de sodium on ajoute 20 parties d'acide mononitrosalicylique, puis le mélange est chauffé à 125°C. pendant deux heures, on y ajoute ensuite 16 parties de soufre, on élève la température à 200° et on la maintient jusqu'à ce que la masse soit solide. Elle teint le coton en nuances allant du gris au noir.

Exemple II. — On obtient de même des matières colorantes de gris à noir, en ajoutant 60 parties de sulfure de sodium à un mélange de 10 parties d'acide nitrosalicylique et 10 parties de paranitrosophénol à la température de 125°C., puis après deux heures de chauffe, ajoutant 16 parties de soufre et laissant la température monter à 200°C. jusqu'à ce que la masse soit sèche.

Lorsque l'on substitue 10 parties de glucose ou 10 parties de sucre de canne aux 10 parties de nitrosophénol, on obtient des matières colorantes brunes.

Manufacture de colorants diazoïques basiques, Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 27896. — 7 décembre 1896. — 9 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Production de matières colorantes pour la teinture de tissus mixtes (laine et coton), en diazotant les dérivés amido-azoïques et les combinant avec des bases du 2,7 naphtoltriméthylammonium.

Description. — Il a déjà été question dans plusieurs brevets, pris par la même maison, de colorants contenant dans leur molécule une base ammonium et qui conviennent pour la teinture de tissus mixtes de laine et coton sur bain acide. Ces colorants s'obtiennent en diazotant les bases amidoammonium aromatiques et les combinant ensuite.

Le présent brevet traite de matières colorantes obtenues en diazotant les dérivés amidoazoïques et les combinant avec des bases d'oxyammonium aromatiques comme par exemple la 2,7 oxynaphtaline-triméthylammonium. La matière colorante dérivée de l'amidoazobenzène teint le coton et la laine en rouge cerise sur bain acide.

Remarque. — Il paraît probable que les matières colorantes placées sur le marché par les Farbwerke de Hœchst sous le nom de *Janusfarben* appartiennent à cette classe.

Perfectionnemnts dans la production de dérivés chlorés du toluène, Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, Monnet et Cartier, Lyon. — (Br. anglais 29717. — 24 décembre 1896. — 16 octobre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Préparation de dérivés chlorés du toluène en partant de l'ortho ou du parasulfochlorure de toluène en traitant ces derniers par un courant de chlore sec et à chaud.

2°) Préparation de chlorure de benzylidène orthochloré ($C^6H^4Cl. CHCl^2$) en faisant passer un courant de chlore sec dans de l'orthotoluènesulfochlorure chauffé à 150°C. et continuant la réaction vers 150-200°C. jusqu'à ce que deux atomes de chlore aient été absorbées, distillant ensuite et recueillant ce qui passe à 225-235°C.

3°) Préparation de chlorure de benzylidène parachloré en faisant passer un courant de chlore sec dans le paratoluènesulfochlorure à 150-200°C.

Description. — Les dérivés chlorés du chlorure de benzylidène sont employés pour préparer les aldéhydes, les acides, etc., correspondants. Jusqu'ici ils étaient obtenus d'une façon indirecte. Par exemple

le chlorure de benzylidène orthochloré est obtenu en partant de l'orthotoluidine qui, par la réaction de Sandmeyer est transformée en orthochlorotoluène, lequel, sous l'action du chlore en présence de pentachlorure de phosphore, donne naissance à plusieurs dérivés chlorés dont le principal est le chlorure de benzylidène orthochloré.



L'ortho ou le paratoluènesulfochlorure, distillé à la pression ordinaire, se décompose en ortho ou parachlorotoluène et acide sulfureux, mais avec décomposition partielle assez profonde. L'élimination de SO^2 est plus régulière si l'on fait passer en même temps un courant de chlore.

Exemple. — Dans l'orthotoluènesulfochlorure, chauffé à 150-200°C. on fait passer un courant de chlore sec. Au début, le poids de la masse diminue à cause du dégagement de SO^2, mais il ne tarde pas à augmenter au fur et à mesure de l'absorption du chlore.

Perfectionnements dans la production d'acides sulfoniques et de matières colorantes qui en dérivent Read Holliday and Sons, Joseph Turner et Harry Dean à Huddersfield. — (Br. anglais 26020. — 18 novembre 1896. — 16 octobre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Préparation d'acides sulfoconjugés des naphtylènediamines 2,5, 2,8, 1,5 par l'action de sulfites ou bisulfites sur les nitro β-naphtylamines 2,5, 2,8, et nitro-α-naphtylamine 1,5.

2°) Production de matières colorantes par l'action de 1 molécule de tétrazodérivé quelconque sur deux molécules d'un acide naphtylènediaminesulfonique.

3°) Production de matières colorantes par l'action d'un tétrazoïque des naphtylènediaminesulfoniques cités sur les amines, phénols, amidophénols, etc.

4°) Production de matières colorantes mixtes par l'action d'un tétrazoïque sur 1 molécule d'une naphtylènediaminesulfonique et 1 molécule d'une autre amine, phénol, amidophénol, etc.

Description. — Les dérivés nitrés de l'α et de la β-naphtylamine, tels que 1,5 2,5, 2,8 se réduisent sous l'action des sulfites ou bisulfites alcalins et fournissent les acides sulfoniques des naphtylènediamines correspondantes qui servent à préparer des matières colorantes.

Exemple I. — 100 parties de nitro-β-naphtylamine 2,5 sont bouillies avec 700 parties d'une solution concentrée de sulfite ou de bisulfite jusqu'à complète dissolution. Le mélange est ensuite acidulé par HCl et bouilli pour chasser SO^2. En refroidissant, l'acide sulfonique de la 2,5 naphtylènediamine se sépare en un précipité verdâtre sablonneux.

Exemple II. — 34 parties de cet acide tétrazoté sont versées dans une solution contenant 36 parties de chlorhydrate d'α-naphtylamine. Après quelques heures, on filtre et on convertit en sel de Na. La matière colorante teint les fibres végétales en brun et peut être diazotée sur fibre et développée, ce qui produit des teintes très intenses.

Manufacture de colorants de la série des « Bleus patentés » Meister, Lucius et Brüning à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 29706. — 24 décembre 1896. — 23 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Manufacture de colorants bleus de la série du triphénylméthane par condensation d'acides sulfoniques des monoalkylorthotoluidines avec les diamidobenzhydrols alkylés et oxydation des leucobases.

Exemple. — 27 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzhydrol sont dissous dans 35 kilogrammes d'HCl à 35 % et 100 litres d'eau, on y ajoute 40 kilogrammes du sel de calcium de l'acide monobenzylorthotoluidinedisulfonique dissous dans 50 litres d'eau. La solution, est chauffée pendant 10 à 12 heures au bain-marie jusqu'à ce que l'hydrol ait disparu. La solution rendue alcaline par du carbonate de soude, est filtrée et la leucobase précipitée par le sel et séchée.

L'oxydation se fait avec du peroxyde de plomb en quantité théorique. La nouvelle couleur teint la laine et la soie en bleu-vert.

Perfectionnements dans la décharge ou les enlevages blancs ou colorés sur rouge de paranitraniline, Dr Henry Zublin et Dr Adolphus Zingg à Fratte di Salerno (Italie). — (Br. anglais 13088. — 27 mai 1897. — 23 octobre 1897.)

Objet du brevet. Perfectionnements consistant à imprimer des enlevages à base de réducteurs alcalins pour produire de bons blancs sans nuire à la solidité de la fibre.

Description. — Le procédé des Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning qui consiste à imprimer un mélange de sel d'étain et de glycérine ou d'acétine a le désavantage d'affaiblir la fibre. Dans le procédé du présent brevet, cette difficulté serait surmontée. Il repose sur le fait que le rouge de paranitraniline ou autres matières colorantes azoïques qui sont produites directement sur fibre sont réduites par le glucose en solution alcaline et en présence d'alcool, phénol. naphtol, glycérine, etc.

Le coton foulardé en β-naphtol est ensuite passé dans une solution de diazoparanitraniline, lavé, savonné, séché, puis imprégné d'une solution de glucose ou d'un autre sucre, et de nouveau séché. On imprime ensuite une composition fortement alcaline contenant à côté de glucose, de glycérine ou de phénol, un épaississant comme par exemple de la gomme adragante. Après l'impression et le séchage, le tissu est vaporisé, passé dans un bain acide, lavé et savonné.

Perfectionnements dans la production de matières colorantes sur fibre, Farbenfabriken vorm. Bayer et Co, Elberfeld. — (Br. anglais 29827. — 28 décembre 1897. — 30 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour produire sur fibre les laques de chrome des matières colorantes thiaziniques connues sous le nom de « bleus d'alizarine brillants » consistant à imprimer ou foularder les tissus soit :

1°) D'abord avec un mélange d'acide oxyindophénolthiosulfonique et de sels de chrome, puis ensuite avec des sels possédant des propriétés alcalines.

2°) Ou bien d'abord avec les sels possédant des propriétés alcalines et ensuite avec le mélange d'acides

thiosulfoniques et de sels de chrome et dans les deux cas, vaporiser de façon à convertir le produit intermédiaire en laque de chrome de la matière colorante correspondante.

Description. — Dans le brevet 17591 de 1896, il est décrit un procédé, lequel consiste à imprimer le calicot ou tissus analogues avec un mélange d'acides oxyindophénolthiosulfoniques, de sels de chrome et de sels possédant des propriétés alcalines, tels que l'acétate de soude, hyposulfite, etc., puis vaporiser. Mais il s'est trouvé que, lorsque les acides oxyindophénolthiosulfoniques sont mélangés avec les sels à propriétés alcalines, même à la température ordinaire, il y a décomposition. La nouvelle manière d'opérer est illustrée dans l'exemple suivant :

Le tissu de coton est foulardé en hyposulfite de concentration d'environ 5 à 10 % puis séché. On imprime avec un mélange formé de 70 parties d'une pâte à 30 % du produit intermédiaire obtenu avec la paramidodiméthylanilinethiosulfonique et l'$\alpha_1\beta_1$ naphtoquinone β_3 sulfonique, 769 parties de gomme adiagante, 56 parties d'acétate de chrome à 20° Bé) et 105 parties d'eau. Le tissu est ensuite vaporisé pendant 1 heure sans pression, malté et savonné.

Production d'une matière colorante brune, par Léopold Cassella et Cº à Francfort s/Mein. — (Br. anglais 29828. — 28 décembre 1897. — 30 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Chauffage du dinitrocrésol avec environ 4 parties de sulfure et d'un alcali et de 1 à 3 parties de soufre.

Description. — 25 parties de dinitrocrésol sont chauffées avec 125 parties de sulfure de sodium et 50 parties de soufre pendant une heure à 100°. La température est ensuite élevée à 160° et maintenue jusqu'à ce que la masse soit solide. le produit est pulvérisé ou bien sa solution est neutralisée par HCl et la matière colorante filtrée et séchée ou vendue à l'état de pâte.

Elle teint le coton mou mordancé en brun, surtout en présence d'alcalis et de sulfures.

Manufacture d'α-naphtylamine dans un état facilement diazotable et stable, par Meister, Lucius et Brüning à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 1320. — 18 janvier 1897. — 13 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Transformation de l'α-naphtylamine en sulfate, puis pulvérisation après avoir séché avec précaution.

Perfectionnements dans la manufacture de matières colorantes et nouveaux produits intermédiaires, Badische anilin und Soda Fabrik, Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 765. — 11 janvier 1897. — 13 novembre 1897.)

Objet du brevet. — 1º) Production d'un nouveau produit intermédiaire de la classe des éthers de pyrazolone par élimination d'alcool dans les hydrazones dérivées d'éthers oxalylo-acétiques ou autres éthers de l'acide oxalylo-acétique et l'acide phénylhydrazinesulfonique ou autres hydrazines, sulfonées ou carboxylées.

2º) Manufacture de tartrazine et analogues en préparant ces nouveaux éthers ci-dessus décrits et les combinant avec l'acide diazosulfanilique ou autres dérivés diazoïques, saponifiant les éthers soit avant soit après cette combinaison.

Description. — Dans le brevet 5693 de 1893 on décrit un procédé permettant d'obtenir une matière colorante jaune appelée tartrazine. Ce procédé consiste à traiter l'hydrazone obtenue avec l'éther oxalylo-acétique et l'acide sulfonique de la phénylhydrazine, par l'acide diazosulfanilique, puis saponifiant le produit obtenu. Les rendements sont mauvais.

Si dans cette hydrazone l'on élimine de l'alcool, on obtient un nouveau composé intermédiaire appartenant à la classe des pyrazolones, et ce composé traité par l'acide diazosulfanilique donne la matière colorante. On saponifie l'éther à un stage quelconque de l'opération.

Pour préparer l'hydrazone, on mélange des proportions moléculaires d'éther oxalylo-acétique, d'acétate de soude, et de phénylhydrazinesulfonique en suspension dans l'eau.

La réaction est terminée en quelques minutes vers 50°.

La conversion de l'hydrazone en pyrazolone peut s'effectuer de différentes façons. En laissant reposer la solution, la conversion s'effectue, mais très lentement, elle s'effectue aussi en présence d'acides et est accélerée en chauffant, mais le mieux est d'employer des alcalis ou des sels agissant ainsi.

La réaction est :

$$\begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ \quad | \\ CH^2 \\ \quad | \\ C = Az - AzH.C^6H^4SO^3Na \\ \quad | \\ COOC^2H^5 \end{array} = C^2H^6OH + \begin{array}{l} CO\text{———}\rceil \\ \quad | \qquad\qquad | \\ CH^2 \qquad\quad | \\ \quad | \qquad\qquad | \\ C = Az - Az.C^6H^4SO^3Na \\ \quad | \\ COOC^2H^5. \end{array}$$

Pour convertir cette pyrazolone en tartrazine, on peut d'abord la saponifier puis la combiner avec l'acide diazosulfanilique, ou bien on peut la combiner d'abord puis saponifier ensuite.

Il est toutefois à remarquer que la manière d'opérer indiquée dans ce brevet ne diffère pas beaucoup de celle du brevet 5693 de 1893 auquel il est fait allusion.

Manufacture de rhodamines dialkylamides, Meister, Lucius et Brüning à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 1592. — 20 janvier 1897. — 20 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Consistant à traiter les rhodamines par l'oxychlorure de phosphore et ensuite avec les amines grasses secondaires.

Perfectionnement dans la production de matières colorantes, Arthur Ashworth et Joshua Bürger à Bury-Lancashire (Angleterre). — (Br. anglais 22677. — 4 octobre 1897. — 20 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Nouvelles matières colorantes capables de teindre la laine chromée, obtenues en

diazotant les acides sulfoniques de naphtaline-azo-α-naphtylamine et combinant ensuite avec l'acide β-oxynaphtoïque (P.F. 216°C.)

Description. — 50 parties de disulfonaphtaline-azo-α-naphtylamine (obtenue en combinant l'acide β-naphtylamine disulfonique G diazoté avec l'α-naphtylamine) sont diazotées avec 7 parties de nitrite de soude et la quantité correspondante d'HCl et le dérivé diazoïque est coulé dans une solution de 19 parties d'acide β-oxynaphtoïque maintenu alcalin.

La nouvelle matière colorante est précipitée par NaCl puis séchée. Elle teint la laine chromée ou non en noir.

Perfectionnements dans la production de matières colorantes, Arthur Ashworth et Joshua Bürger à Bury-Laucashire. — (Br. anglais 23816. — 16 octobre 1897. — 20 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Production de couleurs teignant sur laine chromée en diazotant les acides sulfonés de la naphtaline-azo-α-naphtylamine et combinant avec l'acide α-oxynaphtoïque.

Description. — Dans le brevet précédent on employait l'acide β-oxynaphtoïque. On peut de même obtenir des matières colorantes solides à la lumière et au foulon en partant de l'acide α-oxynaphtoïque. La manière d'opérer est la même.

Manufacture de matières colorantes, Farbenfabriken, vormals F. Bayer et C° à Elberfeld. — (Br. 3452. — 9 février 1897. — 4 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés sulfonés du vert malachite consistant à condenser les diamidobenzhydrols-alkylés avec l'acide métaamidobenzènesulfonique ou ses dérivés non substitués en para par rapport au groupe AzH^2, puis à transformer ce groupe amidé en groupe sulfinique d'après le procédé indiqué dans le brevet 26139 de 1896. Par oxydation ultérieure, la leucobase est convertie en matière colorante en même temps que le groupe sulfinique est converti en groupe sulfonique.

Exemple. — 43,9 kil. du leucodérivé obtenu par condensation du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec l'acide ortholuidine parasulfonique en solution sulfurique diluée sont dissous dans 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 20 °/₀ et diazotés à basse température par 7 kilogrammes de nitrite de soude La solution refroidie est saturée par de l'acide sulfureux et traitée par 25 kilogrammes de cuivre en poudre.

Lorsque la réaction est terminée, la solution d'acide sulfinique est filtrée et l'acide sulfureux en excès est chassé en faisant passer un courant d'air dans le liquide; l'acide sulfinique est converti en sel de calcium, puis celui-ci en sel de sodium que l'on obtient sec en évaporant la solution. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

53,2 kil. de ce sel de sodium sont dissous dans 200 litres d'acide acétique à 50 $^0/_0$ avec addition de 10 kilogrammes d'acide sulfurique et on oxyde avec 180 kilogrammes d'une pâte de bioxyde de manganèse à 10 $^0/_0$ en introduisant en même temps lentement 50 kilogrammes d'acide sulfurique à 20 $^0/_0$.

La température est élevée lentement jusque vers 50°C. et le liquide agité énergiquement pendant plusieurs heures, après quoi il est neutralisé par du carbonate de soude, filtré et évaporé. Le colorant est précipité par du sel sous forme de cristaux bronzés.

L'oxydation du groupe sulfinique peut aussi être effectuée avant celle de la leucobase; dans ce cas, on opère de préférence en solution alcaline ou neutre en ajoutant la quantité théorique de permanganate.

La matière colorante teint la laine sur bain acide en bleu-vert solide aux alcalis et à la lumière. La constitution probable est exprimée par la formule :

SO^3H

CH^3 — — SO^3H

OH (?)

C

$Az(CH^3)^2$ $Az(CH^3)^2$

Production de nouveaux colorants diazoïques sur coton, par Badische anilin und Soda Fabrik à Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 2874. — 3 février 1897. — 4 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Production de nouveaux diazoïques noirs sur coton par combinaison du diazoïque de la primuline ou de ses dérivés avec la $1,4^1$ naphtylènediamine.

2°) Par combinaison du diazoïque de la primuline avec la $1,1^1$ naphtylènediamine et 3°) par combinaison du même diazoïque avec un mélange de naphtylènediamine $1,4^1$ et $1,1^1$.

Description. — Dans le brevet 18317 de 1893 se trouve décrite la manufacture de nouvelles matières colorantes disazoïques dérivées de la naphtylènediamine $1,4^1$. Ces matières colorantes sont obtenues en combinant cette naphtylènediamine avec 2 molécules d'un diazoïque dérivé d'une amine primaire ou de ses acides sulfoniques. Dans cette catégorie rentre naturellement la primuline ou ses homologues, mais dans le présent brevet il est dit que lorsque ces matières colorantes sont produites directement sur fibre, elles se distinguent de celles produites en solution en ce qu'elles sont beaucoup plus solides.

La manière d'opérer est la suivante ; le coton est teint en primuline, puis celle-ci diazotée sur fibre, et finalement le coton est passé dans une solution du chlorhydrate de la naphtylènediamine.

Perfectionnements dans la production de matières colorantes de la série des rhodamines, par Badische aniline und soda Fabrik. — (Br. anglais 2655. — 1er février 1897. — 4 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Production de monobenzylrhodamines en fondant un alkylbenzylmétamidophénol avec l'anhydride phtalique et condensant ensuite le produit obtenu avec un métaamidophénol alkylé ou non, ou bien en fondant un dialkylmétaamidophénol avec l'anhydride phtalique et condensant le produit obtenu avec un alkylbenzylmétaamidophénol. En remplaçant les dérivés du métaamidophénol par la résorcine, on obtient des monobenzylrhodols.

Production de colorants acides de la série des rhodamines ou des rhodols en préparant d'abord les monobenzylrhodamines ou rhodols comme indiqué ci-dessus, puis les soumettant à la sulfonation.

Description. — L'on sait qu'en condensant les benzylalkylmétaamidophénols avec l'anhydride phtalique, on obtient des dibenzyldialkylrhodamines qui, par traitement à l'acide sulfurique fumant, donnent des matières colorantes solubles qui teignent la laine et la soie sur bain acide. La présente découverte se rapporte aux monobenzylrhodamines et leurs dérivés sulfonés.

Ces monobenzylrhodamines peuvent s'obtenir en fondant un alkylbenzylmétaamidophénol avec l'anhydride phtalique d'après la méthode décrite dans le brevet anglais 7258[91] en ayant soin de ne pas dépasser 120-140°C. puis condensant le produit obtenu avec un métaamidophénol. Ces monobenzylrhodamines ou rhodols donnent par sulfonation deux séries d'acides sulfonés dont les propriétés sont extrêmement différentes.

Les monobenzylrhodamines ou rhodols peuvent être facilement sulfonées en les traitant par l'acide sulfurique ordinaire à la température du bain-marie. Ces dérivés sulfonés se fixent sur coton mordancé au tannin et n'ont presque pas d'affinité pour la laine ou la soie.

L'autre série d'acides sulfoniques s'obtient par traitement à l'acide fumant à froid. Ils teignent la laine et la soie en nuances superbes possédant la fluorescence caractéristique des rhodamines.

De même les dibenzyldialkylrhodamines peuvent donner, par traitement à l'acide sulfurique concentré, des acides de la première série, c'est-à-dire teignant le coton mordancé au tannin.

Manufacture de matières colorantes disazoïques substantives, par Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz à Bâle. — Br. anglais 4703. — 22 févriér 1897. — 11 décembre 1897) (1).

Manufacture et production de dérivés du diphényléthane et du diphényléthylène, par Arthur Georges Green, André Raoul Wahl et la Clayton aniline C° Ltd à Manchester. — (Br. anglais 5351. — 27 février 1897. — 24 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Préparation d'acides, dinitrodiphényléthanedisulfonique et dinitrodiphényléthylènedisulfonique par oxydation de l'acide paranitrotoluolsulfonique en solution alcaline, ou du produit rouge instable qui s'obtient en traitant l'acide paranitrotoluolsulfonique par les alcalis caustiques.

2°) Préparation de l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique par oxydation de l'acide dinitrodiphényléthanedisulfonique en solution alcaline.

3°) Préparation d'acide diamidodiphényléthylènedisulfonique (acide diamidostilbènedisulfonique) par réduction de l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique, en solution acide.

Description. — L'acide paranitrotoluolsulfonique soumis à l'influence d'agents oxydants en solution alcaline donne naissance, suivant les conditions dans lesquelles on se place, aux deux produits suivants :

$AzO^2\langle C^6H^3(SO^3H)\rangle CH^2 - CH^2\langle C^6H^3(SO^3H)\rangle AzO^2$ et $AzO^2\langle C^6H^3(SO^3H)\rangle CH = CH\langle C^6H^3(SO^3H)\rangle AzO^2$

Le premier (acide dinitrodiphényléthanedisulfonique) s'obtient généralement comme produit principal ou exclusif lorsque la quantité d'oxydant correspond à un atome d'oxygène pour 2 molécules d acide paranitrotoluolsulfonique, tandis que le second s'obtient lorsque la quantité d'oxydant correspond à 2 atomes d'oxygène pour 2 molécules d'acide paranitrotoluolsulfonique. De plus, il est bon d'avoir dans le premier cas un grand excès de soude caustique, car l'acide dinitrodiphényléthanedisulfonique formé, étant insoluble en présence de soude caustique, se trouve ainsi protégé d'une oxydation ultérieure. Dans la préparation de l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique, il n'est pas nécessaire d'avoir un grand excès de soude caustique.

Par réduction en solution acide, ces deux acides sont convertis en leurs acides amidés correspondants :

$$AzH^2C^6H^3\ (SO^3H)\ CH^2 - CH^2C^6H^3\ (SO^3H)\ AzH^2$$

acide diamidodiphényléthanedisulfonique et :

$$AzH^2C^6H^3\ (SO^3H)\ CH = CH.C^6H^3\ (SO^3H)\ AzH^2$$

acide diamidodiphényléthylènedisulfonique.

Exemple I. — Acide dinitrodiphényléthanedisulfonique.

100 kilogrammes de paranitrotoluolsulfonate de sodium sont dissous dans 1000 litres d'eau chaude, 500 litres de soude caustique à 30 % NaOH sont ajoutés et pendant que la température est maintenue vers 40-50° on laisse couler lentement 220 litres d'hypochlorite de soude à 7 % de chlore actif. Quand tout le chlore a disparu, on étend avec 200 litres d'eau froide et on filtre le sel de sodium de l'acide dinitrodiphényléthanedisulfonique qui est insoluble dans ces conditions. Pour le purifier, on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré et en refroidissant l'acide libre cristallisé en feuilles micacées incolores.

Ce produit semble identique à l'acide dibenzyledisulfonique décrit par Bender (2).

Exemple II. — Acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique.

100 kilogrammes de paranitrotoluolsulfonate de sodium sont dissous dans 2000 litres d'eau chaude et 20 litres de soude caustique à 30 % NaOH On ajoute 500 litres d'hypochlorite de sodium à 7 % de chlore actif et on maintient la température à 40° jusqu'à ce que tout le chlore ait disparu. Par refroidissement, le sel de sodium de l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique cristallise. On le purifie de même en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud et en ajoutant à la solution chaude de l'acide chlorhydrique concentré. En refroidissant lentement, l'acide libre cristallise en fines aiguilles. Ce produit ne semble pas être identique à l'acide dinitrostilbènedisulfonique décrit par Fischer et Hepp (3) comme étant une matière colorante jaune.

---

(1) Identique au brevet français 264279. Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1898, p. 8.)
(2) *Berichte*, 28, p. 423. — (3) *Berichte*, 26, 2234.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PRODUITS ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé de fabrication et d'application d'un produit liquide nouveau dénommé « *Lactine* » **pour la conservation des matières alimentaires,** par Genglaire, rep par Blétry. — Br 266181. 20 avril 1897. — 6 août 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un produit liquide résultant de l'action de la chaleur sur un mélange d'aldéhydes éthylique et formique, et de divers phosphates et d'hypophosphite de soude.

Description. — On prend 2 à 5 litres d'aldéhyde éthylique, 90 à 70 d'aldéhyde formique, 8 à 25 d'eau. Chauffer à 110 (?) dans un alambic, puis ajouter 700 à 900 grammes d'hypophosphite de soude cristallisé, 200 à 750 de phosphate de potassium cristallisé, 100 à 250 de phosphate d'ammonium cristallisé. On arrête le feu et laisse la réaction s'accomplir. La température monte à 145° C On recueille les vapeurs, et le produit sert à la conservation. On ajoute une goutte de ce liquide à un litre de lait et quatre gouttes à un kilogramme de beurre

Nouveau condiment pour faciliter l'engraissement des animaux dit « *Provende Garraud* ». — (Br. 265779. — 22 mars 1897. — 20 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Mélange hétéroclite constitué par du chlorure de sodium, de la fougère mâle, du remoulage, du poivre noir, etc., etc.

Description — On mélange : Chlorure de sodium 25 kilogrammes, garance 20 kilogrammes, remoulage 30 kilogrammes, fougère mâle 1 kilogramme, poivre noir 1 kilogramme, moutarde Colman 2 kilogrammes, assa fœtida 100 grammes, aloès 40 grammes, mousse d'Ecosse 30 grammes, camphre 250 grammes et salsepareille 500 grammes.

Fabrication de fromage à pâte grasse à base de beurre végétal de coco ou de toute autre matière grasse alimentaire d'origine animale ou végétale, par Lesne et Mathieu à Lille. — (Br. 265808. — 17 avril 1897. — 20 juillet 1897).

Objet du brevet. — Remplacement du beurre dans du lait écrémé soit par du beurre végétal de coco, soit par de l'oléo-margarine ou par toute autre matière grasse artificielle. On caille le lait ainsi obtenu pour en faire du fromage.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — SAVON. — PARFUMERIE

Traitement spécial des suifs de toute nature et de matières grasses, par Ayrault, 74, rue de Rennes, Paris. — (Br. 262356. — 19 décembre 1896 — 29 mars 1897).

Objet du brevet — Procédé de traitement des matières grasses par un mélange d'hypochlorite de chaux et de sulfate de magnésie.

Description. — Traiter les matières grasses par le mélange suivant : Hypochlorite de chaux, 100 kilogrammes, sulfate de magnésie 20 kilogrammes, eau 1000 kilogrammes.

Procédé de fabrication d'un savon pour le nettoyage des étoffes de tapis, par de Bücken et Gottfeld, rep. par Fabre. — (Br. 262999. — 12 janvier 1897. — 20 avril 1897).

Objet du brevet. — Préparation d'un savon contenant du chlorure d'ammonium, du camphre, du fiel de bœuf, de l'éther acétique, du sucre et du miel.

Description. — Ajouter à une solution de 60 parties de savon brut saturée à chaud, 12 parties de chlorure d'ammonium, 4 parties de camphre, 16 parties de fiel de bœuf frais, ensuite 8 parties d'éther acétique, 10 parties de sucre, 3 parties de miel de bonne qualité et aromatiser le tout avec 4 parties d'huile volatile.

Nouveau procédé de saponification des corps gras neutres et transformation de l'acide oléique en acide stéarique, par Tissier, rep. par Assi et Genès. — (Br. 253158. — 16 janvier 1897. — 23 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les corps gras sous pression en présence de l'eau additionnée de zinc. Sous l'influence de la chaleur les corps gras sont décomposés. Le zinc décompose l'eau au contact des acides mis en liberté, et de l'hydrogène se dégage, réagit sur l'acide oléique et donne de l'acide stéarique. On peut, pour activer l'opération, suspendre dans l'eau une feuille de cuivre. Les acides gras surnagent, tandis que l'oxyde de zinc et le cuivre restent inattaqués.

Procédé permettant d'obtenir dans le traitement des acides gras par l'acide sulfurique un meilleur rendement en matières solides, par Fournier, villa Notre-Dame, chemin de Caillols (Marseille). — (Br. 263262. — 22 janvier 1897 — 26 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les acides gras de solvants comme le sulfure de carbone, la benzine, le pétrole, etc., pour les traiter par l'acide sulfurique.

Perfectionnement à la fabrication du savon, par Bowen, à Baltimore (Etats-Unis) rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 263815. — 6 février 1897. — 16 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de savon en poudre sèche

Description. — Prendre 115 kilogrammes de suif ou huile appropriée, mettre dans une chaudière, chauffer vers 150° Fohrenheit. On verse, quand le suif est fondu, dans une solution de 110 litres

de soude caustique à 35° B. Chauffer à 165° Fahr., remuer cinq minutes, ajouter 2 à 5 litres d'un lait de chaux à 28° B. Si l'on veut ajouter du silicate, on le met alors, soit 90 kilogrammes; au bout d'une heure, la réaction est terminée. La masse se présente sous forme de grains que l'on sèche et crible.

Nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs, par Société Espinasse, rue des Petites-Ecuries, 46, Paris. — (Br. 264778. — 27 février 1897. — 15 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre les plantes odorantes dans de l'eau pure, la laisser se charger du parfum, puis à remplacer la première eau par une nouvelle. L'immersion est continuée tant que la fleur ne se flétrit pas, soit vingt-quatre à quarante huit heures, etc., suivant la plante. On peut remplacer l'eau pure par une solution de même pouvoir osmotique que le liquide cellulaire.

Poudre épidermine destinée à donner à la peau un velouté, par Dupond, 20, rue Lebrun, Paris. — (Br. 264908. — 12 mars 1897. — 18 juin 1897.)

Objet du brevet. — Fabrication d'une poudre à base de savon et de marbre pulvérisés pour la toilette.

Description. — On mélange : marbre pulvérisé 12 kilogrammes, savon pulvérisé 3 kilogrammes, bicarbonate de soude 1 kilogramme, teinture de benjoin 100 grammes, teinture d'ambre gris 20 grammes, extrait de fève de Tonka 50 grammes, carmin 40-10 grammes.

Procédé pour augmenter les propriétés émulsives des corps gras, par Société anonyme d'alimentation (Margarine-Mège-Mouriés), 25, rue du Pont-Neuf, Paris. — (Br. 266079. — 17 avril 1897. 2 août 1897.)

Objet du brevet. — Emploi du jaune d'œuf pour augmenter les propriérés émulsives des corps gras.

ESSENCES. — RESINES. — CAOUTCHOUC. — HUILES MINERALES COMPOSES ADHESIFS

Système de dévulcanisation du caoutchouc, par Duprez, rep par Armengaud jeune. — (Br. 262520. 18 décembre 1897. — 20 avril 1897.)

Objet du brevet. — Dévulcanisation du caoutchouc au moyen de dissolvants volatils du soufre, tels que : éther, essences, huiles légères ou lourdes de pétrole, le lavage étant complété par des rinçages avec un lait de chaux et des hypochlorites alcalins. L'opération se pratique à l'aide d'un appareil autoclave composé de deux compartiments séparés par une cloison perforée dont, l'un reçoit les matières à traiter, et l'autre, celui du fond, reçoit les réactifs; le dit appareil est chauffé par un jet de vapeur d'eau qui se répand dans une cuve extérieure, enveloppant le récipient où s'opèrent les réactions de dévulcanisation.

Procédé de préparation des huiles de goudron minérales et d'autres huiles pour tous usages, par Pearson, rep. par Thirion. — (Br. 263333. — 22 janvier 1896. — 30 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter ces huiles par les alcalis alcooliques après lavage et dessication à une température inférieure à 120°.

Perfectionnements dans les composés adhésifs, par Higgins, rep. par Chassevent. — (Br. 265939. 12 avril 1897. — 26 juillet 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une colle de dextrine en poudre, consistant à transformer l'amidon en dextrine au moyen d'un acide que l'on sature ensuite par un alcali, surtout le borax.

Description. — 4 kgr. 500 d'amidon, 55 parties d'acide sulfurique et 550 litres d'eau sont mélangés. Quand la conversion de l'amidon en dextrine est terminée, on sature par du borax à raison de 80 grammes pour 450 grammes.

Nouveau procédé de préparation du musc artificiel, par Schmid, chimiste à Bruxelles, rep. par Danzer. — (Br. 265944. — 13 avril 1897. — 28 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à la distillation sèche les résines, ambres, copal, etc., à recueillir les principes qui passent, et traiter les parties lourdes (huile, cire), par un agent oxydant.

Description. — On prend 100 grammes de cette huile, on la mélange à 1 kilogramme d'acide sulfurique à 66° dans un appareil réfrigérant. On y ajoute 100 grammes de bichromate de potassium. Au bout de trois heures, la réaction est terminée. On filtre, on sature par un mélange à parties égales d'ammoniaque et d'alcool. On chasse l alcool; la matière qui en résulte à une forte odeur de musc que l'on isole par agitation avec de l'éther (1).

(1) Nous profitons de l'occasion que nous offre l'analyse de ce brevet pour revenir sur la question du musc artificiel, d'autant plus que le procédé indiqué dans ce brevet ne nous parait pas apte à donner le produit en question. Le musc artificiel est un produit connu depuis bien longtemps, car il remonte à plus de cent ans. Beaucoup de traités de pharmacie et même de pharmacopée en parlent, et indiquent des formules officinales dans lesquelles le musc artificiel entre comme agent médicamenteux.

Le *Dispensatorium pharmaceuticum Brunswicence* (Brunswick, 1777), qui paraît avoir été redigé par J. B. Martini, indique de préparer le musc artificiel avec 1 partie d'huile de succin et 4 parties d'acide nitrique.

La *Pharmacopea batava* (Amsterdam, 1805), dont les auteurs sont J Brugmans, J. R. Deimann, P. Driessen, G. Vroolik, annotée et augmentée par J. F. Niemann, indique de laisser réagir pendant vingt-quatre heures, 2 parties d'huile de succin et 6 parties d'acide nitrique.

Le *Dispensatorium lippiacum genio moderno accomodatum* (1792-1794), dont l'auteur est Jean Chrétien Scherf, donne le même mode de préparation.

La *Pharmacopea Oldenburgica* (Oldenbourg, 1801), dont G. Gramberg est l'auteur, le fait préparer avec 2 parties d'huile et 5 parties d'acides.

La *Pharmacopea suecica* (Stockholm, 1817), indique 1 partie d'huile et 4 d'acide.

Brugnatelli (L. V.). *Pharmacopée générale à l'usage des pharmaciens et des médecins modernes, traduite de l'italien par Planche, avec additions du traducteur* (Paris, 1811).

Procédé pour empêcher le caoutchouc, la gutta et leurs compositions de devenir durs et cassants, par Hornung et Hamel, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 265993. — 13 avril 1897. — 29 juillet 1897).

Objet du brevet. — Addition de colle précipitée au caoutchouc avant la vulcanisation.

Description. — La colle précipitée de sa solution aqueuse par les moyens connus est additionnée d'huile vulcanisée délayée dans un hydrocarbure. On ajoute 0,1 à 0,5 en poids d'huile vulcanisée ; on mélange ensuite cette masse au caoutchouc. Les proportions varient avec la qualité de caoutchouc à obtenir.

Procédé de fabrication en grand d'une colle avec des rognures de betteraves, par Eichelbaum à Kœnigsberg, rep. par Matray. — (Br. 265331. — 24 mars 1897. — 2 juillet 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire cuire les rognures de betteraves avec de l'acide sulfurique ou des sulfites acides.

Description. — On traite les râpures de betteraves à l'état humide avec une solution d'acide sulfurique à 1,0025 de densité au moins. Après un traitement de cinq heures, la majeure partie est dissoute. On évapore dans l'air raréfié ; puis on sature l'excès d'acide sulfureux par le carbonate de chaux. Le produit filtré est séché et pulvérisé.

Nouveau procédé pour fabriquer des matières collantes, par Mitscherlich professeur à Fribourg (Bade), rep. par Thirion. — (Br. 265400. — 29 mars 1897. — 6 juillet 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire dissoudre des matières cornées dans la liqueur provenant des lessives aux sulfites débarrassées de leur acide sulfureux et alcalinisées par de la chaux.

Description. — Les lessives marquant 1,01 sont additionnées de chaux ou de bourbe provenant d'une opération précédente ; l'acide sulfureux est précipité et la soude est mise en liberté. La liqueur marquant 1,04 de densité est additionnée de 6 % de soude anhydre en poudre, quantité variable du reste avec la densité du liquide. On laisse reposer la liqueur, puis on l'additionne, après dépôt du précipité, de 3 % de chaux à chaud. Cette proportion n'est pas fixe, mais change avec la densité du liquide. La chaux est ensuite éliminée par le carbonate de soude. On obtient une liqueur alcaline dissolvant la corne à une température ne dépassant pas 100° C.

Cox (Jean-Redman) *The american dispensatory, containing the natural, chemical, pharmaceutical and medical history of the different substances employed in medicine* (Philadelphie, 1825), indique 1 partie d'huile et 2 d'acide.

The pharmacopœia of the United States of America (Boston, 1820), rédigée par Lyman. Spalding, Thomas Hewson. Elie Yves, Elie de Buts et Jacques Bigelow, donne les mêmes proportions que Cox.

Van Mons (J. B.). *Pharmacopée usuelle, théorique et pratique* (Louvain, 1821), donne 1 partie d'huile et 4 d'acide.

Virey, *Traité de pharmacie théorique et pratique* (Paris, 1819), s'exprime ainsi : « On forme en Allemagne du *musc artificiel*, en faisant digérer 4 onces d'acide nitreux sur une once d'huile de succin rectifiée. Il se précipite une matière résineuse d'odeur ambrée, qu'on lave à l'eau chaude. »

Jourdan (A. J. L.). *Pharmacopée universelle* ou *Conspectus des pharmacopées* (Paris, 1828), indique différentes formules, surtout celle avec 2 parties d'huile et 6 parties d'acide, et fait laver à l'eau froide.

Guillemin *Dictionnaire des drogues simples et composées* ou *Dictionnaire d'histoire naturelle médicale de pharmacologie et de Chimie pharmaceutique*, par A. Chevallier, A. Richard et Guillemin, dit : « On connait, en Allemagne, sous le nom de musc artificiel (*Moschus artificialis*) une résine jaune qui a l'odeur du musc, et qui s'obtient en traitant 1 partie d'huile de succin rectifiée avec 4 parties d'acide nitrique ajouté par petites portions. Laissant le mélange en repos pendant quelques jours, il se précipite une matière qu'on lave ensuite à l'eau chaude. C'est cette matière qui est le musc artificiel ».

De nos jours, dans le *Dictionnaire de Wurtz*, article *ambre*, 1re édition, on mentionne aussi ce produit.

Quant à l'huile de succin, elle provient de la distillation sèche du succin. On la rectifie soit par des distillations fractionnées jusqu'à ce qu'elle soit incolore, soit en la distillant sur de la craie, du carbonate de potasse, etc., enfin, en distillant après plusieurs rectifications, avec de l'eau. Cette huile a une odeur particulière qui est analogue à la matière que l'on obtient par la distillation de la résine de bouleau ; sa saveur est âcre et piquante ; elle contient, quand elle est brute, de l'acide succinique, de l'eau, de l'acide acétique. La couleur et la consistance de cette huile sont très variables suivant l'époque ; elle contient aussi une matière solide jaune, qui a été observée pour la première fois par Vogel, de Bayreuth, et étudiée par Robiquet et Colin qui l'ont obtenue sous forme de paillettes micacées. D'après Berzelius, le succin contiendrait : 1° Une huile volatile à odeur agréable en petite quantité. 2° Une résine jaune intimement unie à l'huile volatile, très soluble dans l'éther, l'alcool et les alcalis, bien fusible et semblable aux résines ordinaires *non fossiles*. 3° Une autre résine combinée également à l'huile volatile, soluble dans l'éther et les alcalis, peu soluble dans l'alcool froid et se précipitant par le refroidissement sous forme de poudre blanche 4° De l'acide succinique 5° Un principe insoluble dans l'alcool, l'éther et les *alcalis*, et qui a quelque analogie avec celui qui a été signalé dans la résine laque par John Lorsqu'après avoir extrait au moyen de l'éther les principes résineux et volatils, on évapore la solution, on obtient un baume très odorant d'un jaune clair qui ne durcit qu'après un certain temps. Il résulte de ces données que le succin présente une grande analogie avec les résines ordinaires. La résine insoluble de Berzelius offre tous les caractères des *sous-résines* (résines anhydres certainement) de Bonastre,

Du reste, on considère le succin comme une résine fossile.

Dans son remarquable ouvrage, *Histoire naturelle des drogues simples*, Guibourt, après avoir discuté les théories possibles sur la formation du succin, admet qu'il faut chercher dans les résines produites par nos conifères les analogues du succin. « Sans compter, dit-il, les *hymenæa* qui fournissent de nos jours le copal, n'avons-nous pas le *pinus dammara* des Moluques dont le produit résineux se rapproche encore plus du succin ? De tous les végétaux connus, c'est donc le Pinus *dammara* qui nous représente le mieux celui qui a dû produire le succin. »

Cette citation permet de conclure qu'on peut obtenir une substance musquée avec les produits de distillation de n'importe quelle résine, copal, dammar, etc. Le succin étant surtout abondant en Prusse, sur les bords de la Baltique, il n'y a rien d'étonnant à ce que ce soit en Allemagne que le musc artificiel ait pris naissance déjà au siècle dernier. Quoiqu'il en soit, ce musc n'a aucun rapport avec le musc naturel, et nos recherches personnelles ne nous ont pas permis de constater dans ce dernier la présence d'une résine nitrée, ainsi que le disent MM. Schaaer et Huepfner.

PAPETERIE

Nouveau procédé pour parcheminer les fibres végétales ou animales, par Kœnigs, industriel à Elberfeld. - (Br. 262872. — 8 janvier 1897. — 12 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les fibres façonnées ou à demi façonnées, ou libres, ou naturelles par de la colle, puis sécher et imprégner d'un liquide insolubilisant la colle, tel : que solution d'alun, de chaux ou de tannin.

Procédé pour raccourcir la vaporisation et la cuisson des fibres de bois ou matières fibreuses, par Temple négociant à Vienne (Autriche , Duchesne et fils, Duchesne Vauvert, directeur de fabrique à Torda (Transylvanie), rep. par Marguery. — (Br. 265027. — 16 mars 1897 — 22 juin 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'on introduit de la vapeur surchauffée directement ou indirectement dans les bouilleurs à bois ou cuveurs de matières fibreuses.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MEGISSERIE

Nouveau composé ferrique à oxydation intermédiaire et son application à la préparation des cuirs, par Chevallot, rep. par Chassevent. — (Br. 262002. — 8 décembre 1896. — 16 mars 1897).

Objet du brevet. — Préparation de divers composés ferriques par oxydation du sulfate ferreux soit par le bichromate de potassium, soit par le permanganate en liqueur acide.

Description. —

1° Fe^3O^4	Bichromate 0 kgr. 1194, acide sulfurique ordinaire .	0 kgr 300
	Permanganate 0 kgr 0759, acide sulfurique ordinaire	0 kgr. 708
2° Fe^4O^5	Bichromate 0 kgr. 088, acide sulfurique	0 kgr. 225
	Permanganate 0 kgr 057, acide sulfurique	0 kgr. 155
Fe^3O^6	Bichromate 0 kgr. 0721, acide sulfurique	0 kgr. 188
	Permanganate 0 kgr. 0455, acide sulfurique	0 kgr. 113

Ces quantités d'agents oxydants sont pour 1 kilogramme de sulfate ferreux. Soit à faire un bain de tannage au moyen de la formule Fe^4O^5. On prend : Eau 100 kilogrammes, sulfate ferreux 30 kilogrammes, acide sulfurique 6,750 kgr., bichromate 2,640 kgr., sulfocyanure de potassium 0,045 kgr. L'opération dure de 12 à 96 heures.

Nouveau procédé de tannage, par Nussbaumer, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 262671. — 30 décembre 1896. — 5 avril 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les peaux dépilées et nettoyées à l'action de la glycérine, de jus tanniques, et de les placer dans des extraits lourds (6°-32°B) où elles restent deux à six semaines, ou bien à ne laisser les peaux dans les jus d'extraits que une à trois semaines et à les fouler ensuite quatre à dix heures dans une lessive d'extraits (6° à 32° B) avec addition de glycérine.

Description. — Les peaux épilées et nettoyées sont placées dans un bain de glycérine à 1/30, les cuirs durs peuvent être mis directement dans un fort jus de tannée pendant deux jours. Puis, on passe dans des bains suivants :

1.	Extrait de tan de pin . . .	1 partie
	» de bois de chêne . .	1 »
2.	Extrait de tan de pin . . .	1 partie
	» de Hemlok	2 »
3.	Extrait de Quebracho . . .	1 partie
	» de chêne	2 »
4.	Extrait de chataigner . . .	2 parties
	» de valonea	1 »
5.	Extrait de chataigner . . .	3 parties
	» de Quebracho . . .	1 »

Si l'on ajoute la glycérine au bain, la quantité de cette dernière est 1 litre par dix demi-peaux.

Procédé de traitement des cuirs après tannage, par Roy, rue de Chateaudun (Paris). — (Br 262239. — 20 janvier 1896. — 20 avril 1897).

Objet du brevet. — Traitement des cuirs, après tannage, par l'acide borique, en solution additionnée ou non de bisulfite de sodium au d'acide sulfureux ou autre substance.

Imitation de cuir, par Bowmann à Newcastle-ou-Tyne et Bowden ingénieur. — (Br. 264373. — 24 février 1897. — 10 juin 1897).

Objet du brevet. — Prendre un tissu canevas, le faire bouillir avec une solution saturée de tannin, puis tremper dans une solution d'huile de lin.

Description. — On prend : huile de lin 1 gallon, bleu pulvérisé 5 onces, noir végétal 1 once ; ou bien : huile de lin 1 gallon, bleu de Prusse 2 onces, noir végétal 1 once, huile copal (?) 4 onces. Mélanger et bouillir jusqu'à consistance de gelée. Le produit trempe dans ce mélange est séché et travaillé.

Fabrication d'un produit spécial appelé « Fibroleum », par Brigalant à Barentin (Seine-Inférieure (Br. 264375. — 6 février 1897 — 2 juin 1897).

Objet du brevet. — Procédé consistant à prendre des déchets de cuir décortiqués et déchiquetés, à les additionner de colle, et à mettre en feuilles avec du feutre, de la toile métallique, etc.

Chromage des peaux, par Benda et frère, rep. par Thirion. — (Br. 266267. — 23 avril 1897. — 7 août 1897).

Objet du brevet. — Chromage des peaux par le chromin. Le chromin est une solution de chlorure de chrome plus ou moins basique obtenu par réduction d'un chromate soluble par l'acide chlorhydrique en présence du glucose.

Description — La solution indiquée ci-dessus est additionnée de 5 à 20 % de chlorure de chrome basique en solution à 20°-22° B. Le chromin marque lui-même 20° à 22° B. Les peaux préparées sont passées en bain acide à 1 % d'acide lactique ou chlorhydrique pour les gonfler, puis dans la solution en question.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. GERBER

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation d'albumine du sang. Dr MAX DAHMEN, à Crefeld. — (Br. allemand D., 7242. 10 décembre 1895. — 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'albuminates alcalins consistant à traiter le sang défibriné par un acide dilué ou par d'autres réactifs non coagulants mais modificateurs de l'albumine, comme un sel acide, l'alcool, etc. Les produits intermédiaires ainsi formés sont isolés et combinés à l'alcali caustique ou carbonate.

(Décidément l'administration est tombée dans l'imbécillité la plus complète pour délivrer des brevets pareils à celui-ci et à d'autres que le lecteur a déjà vus. Il serait grand temps de donner des brevets avec plus de discernement.)

Description. — A 10 litres de sang défibriné, non étendu, on ajoute 350 centimètres cubes d'une solution au 1/5 d'acide tartrique. On laisse durant 24 à 36 heures en digestion. On peut abréger ce temps en chauffant doucement. Le sang, qui a pris une couleur presque noire, est additionné ensuite de 1 litre d'ammoniaque à 10 % et chauffé doucement au bain-marie Vers 40 à 50° C., on obtient une liqueur complètement limpide. En y ajoutant 1 litre d'acide chlorhydrique à 40 % les albumines se séparent complètement. Le produit est essoré, débarrassé à la presse de l'excès d'eau-mère, et séché pendant quelques heures à la température de 90° C. On le dissout avec une petite proportion d'alcali caustique ou carbonaté.

Préparation de saccharine. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, anciennement GILLIARD, MONNET et CARTIER, à Lyon. — (Br. allemand S. n° 9947. — 4 décembre 1896.— 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de saccharine consistant essentiellement à chauffer avec de l'ammoniaque sous pression le chlorure obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'aldéhyde o-sulfobenzoïque ou ses sels.

Description. — On chauffe pendant une heure à 120° :

Benzaldéhyde o-sulfonate de sodium	20 grammes
Pentachlorure de phosphore	40 —
Oxychlorure de phosphore.	100 —

Aprés distillation de l'oxychlorure, on verse le produit dans de l'eau glacée. Le chlorure qui se sépare, recristallisé dans le benzène, fond à 114°. On le fait digérer pendant plusieurs heures, en autoclave, avec dix fois son poids d'ammoniaque à 20 %, à 100-150° C.

Le contenu de l'autoclave est acidulé, extrait à l'éther ; le résidu d'évaporation de l'éther, recristallisé dans l'alcool ou l'acétone, fond à 224° et présente toutes les propriétés du sulfinide benzoïque (saccharine).

Procédé de préparation de l'hydrocotarnine au moyen de la cotarnine. Dr R. WOLFFENSTEIN et E. BANDOW, à Berlin. — (Br. allemand W., n° 12563. — 28 janvier 1897. — 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Transformation de la cotarnine en hydrocotarnine par réduction électrolytique.

Desription. — On dispose dans un vase en terre poreux une dissolution de cotarnine brute dans cinq fois son poids d'acide sulfurique dilué. Le vase, plongé dans un bain d'acide sulfurique de même concentration, reçoit une cathode en platine. L'anode baignant dans le liquide extérieur est également en platine. On emploie un courant d'environ 2 ampères sous une tension de 4 volts.

Procédé pour isoler les phénoléthers hydroxylés de leurs mélanges. Dr LEONH. LEDERER à Munich. — (Br. allemand L., n° 10840. — 6 novembre 1896. — 3 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour séparer l'o et le p-méthoxyphénol consistant à les salifier par le carbonate de potassium, soit à sec, soit en solution, puis à isoler l'éther méthoxyphénolique par l'action du gaz carbonique sur la solution aqueuse du sel potassique.

Description. — On malaxe 1 partie de guayacol liquide avec 1 partie de carbonate de potassium et un peu d'eau Suivant la teneur du produit en guayacol réel, le produit se concrète plus ou moins vite en une masse cristalline baignant dans un liquide-mère épais. On dilue avec un peu d'éther ou autre véhicule analogue pour faciliter la séparation des cristaux, et recueille sur filtre à vide ou à l'essoreuse.

La combinaison sodée du guayacol est dédoublée par l'acide carbonique, et le guayacol est débarrarsé par entraînement à la vapeur d'eau, des traces de produits résineux qu'il contient.

Procédé de préparation de l'hexaméthylènetétramine chloral. Dr LEONH. LEDERER, à Munich. — (Br. allemand L., n° 10631. — 10 août 1896. — 8 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'hexaméthylènetétramine chloral, suivant la méthode du brevet n° 87933, par union directe des deux constituants hexaméthylènediamine et chloral, avec ou sans le concours d'un solvant.

Description. — On mélange les solutions chloroformiques équimoléculaires d'hexaméthylènetétramine (7 parties et 18 $CHCl^3$), et d'hydrate de chloral (25 parties et 27 $CHCl^3$).

L'union de ces composés s'opère avec dégagement de chaleur, et la nouvelle combinaison se sépare en fines aiguilles blanches.

On recueille sur filtre, lave au chloroforme et sèche à température modérée.

Procédé de préparation d'alcool anhydro-p-amidobenzylique ou m-toluylique, KALLE et Cie, à Biebrich s/Rhin. — (Br. allemand K., n° 12355. — 3 décembre 1894. — 12 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alcool anhydro-p-amidobenzylique ou d'alcool anhydro-p-amido-m-toluylique par transposition moléculaire de l'anhydroformaldéhydaniline ou de l'anhydroformaldéhyde-o-toluidine, sous l'action des acides.

Description. — 1°) On dissout à froid 30 kilogrammes d'anhydroformaldéhydaniline dans 150 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré, et l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant quelque temps. On reprend par 500 litres d'eau, neutralise par la soude caustique, recueille, lave et sèche la base déplacée.

2°) On opère de même, en remplaçant l'anhydroformaldéhydaniline par son homologue préparé avec l'o-toluidine.

La même transposition moléculaire s'opère sous l'influence d'autres acides, comme l'acide sulfurique par exemple.

Procédé de préparation de produits de condensation des acides tanniques et de l'hexaméthylènetétramine. Dr KARL HOCK, à Aschaffenbourg. — (Br. allemand H., 18073. — 5 décembre 1896. 15 juillet 1897.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de préparation de produits de condensation solubles à l'eau du tannin ou d'autres acides tanniques, avec l'hexaméthylènamine, ou avec un mélange d'aldéhyde formique et d'ammoniaque consistant à faire agir ces constituants les uns sur les autres.

2°) Procédé pour transformer les composés obtenus suivant le § 1 en corps insolubles dans l'eau, consistant à les chauffer à température élevée soit isolément, soit en présence d'un véhicule indifférent.

Description. — On réunit à froid les dissolutions :

a) Hexaméthylènetétramine	1,400 kil.	b) Tannin	3,200 kil.
Eau	20 lit.	Eau	20 à 30 lit.

On agite le mélange, laisse ensuite en repos durant quelques heures, et recueille sur filtre le précipité formé.

On l'exprime autant que possible et le porte dans un double fond émaillé, chauffé à la vapeur, où on l'expose à une température de 90 à 100°. La masse devient d'abord presque liquide, puis elle épaissit, et au bout d'une à deux heures elle est concrétée en un gâteau solide qui se pulvérise aisément à froid.

Le même produit peut s'obtenir en reprenant le précipité exprimé par une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre à chaud Lorsqu'on fait bouillir cette liqueur ou qu'on la maintient pendant quelques heures vers 100° C., elle se trouble bientôt, et le composé insoluble se sépare en masse résineuse, etc.

De quelque façon qu'on l'ait préparé, le produit de condensation final est extrêmement peu soluble dans l'eau.

Au lieu de partir d'hexaméthylènetétramine, on peut faire agir sur le tannin ses constituants : ammoniaque et aldéhyde formique. On emploie par exemple :

Tannin	19,4 kil.	Ammoniaque à 20 °/₀	2,800 kil.
Dissous dans eau environ.	50 lit.	Diluée avec eau	12 lit.
Solution d'aldéhyde formique à 37,4 °/₀.	4,800 kil.		

La réaction se passe comme ci-dessus. Pour la suite, on opère comme dans l'exemple cité.

Procédé d'extraction des substances utiles des varechs. AXEL KREFTING, à Christiania. — (Br. allemand K., n° 14160. — 3 juillet 1896. — 15 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour isoler les composés organiques utiles des varechs et autres fucacées, consistant, après avoir lavé ces végétaux frais à l'eau, à les traiter par un acide dilué et froid qui dissout la chaux combinée à l'acide tangique (ou fucosique). On lave à nouveau et extrait avec une lessive alcaline, caustique ou carbonatée.

Description. — Le varech, lavé au préalable, est mis à macérer dans de l'eau acidulée par HCl ou SO^4H^2, contenant de 1 à 5 °/₀ de l'un de ces acides. On extrait ainsi une partie de la chaux combinée à l'acide fucosique, en même temps que tous les sels ou produits organiques solubles. L'acide lui-même est repris par une liqueur alcaline caustique ou carbonatée, d'où l'on peut le déplacer soit directement, soit après concentration, par un acide minéral.

Procédé d'extraction de la substance active des glandes bronchiques, dénommée glanduline et fabrication de pastilles à base de glanduline (glandulène.) LES SUCCESSEURS DU Dr HOFMANN à Meeraue. — (Br. allemand H., 18122. — 18 décembre 1896. — 15 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la substance active des glandes bronchiques consistant à extraire ces organes, notamment les glandes bronchites du mouton, par l'eau ou l'alcool, à précipiter la substance active, la glanduline, par un acide, à laver et sécher le produit, et à le pastiller après l'avoir mélangé avec une proportion convenable de sucre de lait.

Description. — Les glandes bronchiques des moutons, dégraissées avec précaution pour éviter les pertes du suc qu'elles contiennent, sont découpées en menus fragments et mises à macérer avec de l'eau ou de l'alcool. On sépare la liqueur, la clarifie au besoin par filtration, et la concentre dans le vide, à une température qui ne dépasse pas 45° C. A l'extrait concentré et froid, on ajoute un acide minéral qui déplace la glanduline que l'on recueille, lave et sèche dans le vide.

Elle se présente à l'état de masse d'apparence cornée formée de substance active mélangée à un peu d'albumine.

On la pulvérise, la mélange à du sucre de lait, et prépare avec ce mélange des tablettes comprimées, dosées de telle sorte qu'une tablette pesant un quart de gramme corresponde à un poids à peu près égal de glande bronchique fraîche.

Procédé de préparation de p-acétamidophénoxylacétamide au moyen de l'acide p-nitrophénoxylacetique. Dr G. Fuchs à Erlangen. — (Br. allemand F., n° 9422. — 24 octobre 1896. — 19 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de p-acétamidophénoxylacétamide, consistant à réduire l'acide p-nitrophénoxylacétique, à acidyler et éthérifier l'acide p-amidophénoxylacétique, et à agiter le produit avec de l'ammoniaque aqueuse. On peut aussi éthérifier d'abord l'acide p-nitrophénoxylacétique, et transformer cet éther par l'ammoniaque concentrée en amide que l'on réduit et acétyle.

Description. — On chauffe à l'ébullition, au réfrigérant à reflux :

Acide p-nitrophénoxylacétique	2 parties
Alcool méthylique, éthylique ou propylique	6 —
Acide sulfurique concentré	2 —

Après 1/2 heure d'ébullition, on laisse refroidir, et verse la liqueur dans 5 à 6 fois son volume d'eau. L'éther formé se sépare en petits cristaux qu'on recueille, exprime et sèche.

Au lieu d'acide sulfurique, on peut éthérifier par l'acide chlorhydrique gazeux ou par tout autre agent analogue.

Pour réduire l'éther p-nitrophénoxylacétique, on le dissout dans 5 à 6 fois son poids d'acide acétique cristallisable, ajoute une quantité convenable d'étain granulé et chauffe au réfrigérant à reflux dans un ballon spacieux, jusqu'à ce que la réaction ait pris fin. On peut alors continuer à chauffer pendant 6 à 8 heures, au besoin en ajoutant un peu d'anhydride acétique, pour acétyler le groupe amido. A la fin, on distille la plus grande partie de l'acide acétique en excès, et verse le résidu dans une grande quantité d'eau bouillante pour séparer, par filtration dans un entonnoir chaud, l'hydroxyde d'étain. Le produit acétylé se sépare presque en totalité par le refroidissement, surtout si l'on ajoute à la liqueur de l'acétate de sodium. On le purifie par deux cristallisations dans l'eau bouillante.

Pour transformer cet éther en amide, on l'agite pendant quelque temps avec 3 ou 4 fois son poids d'ammoniaque concentrée (25 à 30 °/₀ AzH^3); on laisse en repos durant une heure pour compléter la réaction, reçoit l'amide sur filtre, exprime ou aspire le liquide-mère et purifie par cristallisation dans l'eau.

Préparation de p-acétamidophénoxylacétamidechloral. Dr Fuchs, à Erlangen. — (Br. allemand F., n° 9423. — 24 octobre 1896. — 19 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de p-acétamidophénoxylacétamidechloral par contact des deux constituants en proportions moléculaires.

Description. — On mélange molécules égales de p-acétamidophénoxylacétamide et de trichloracétaldéhyde ; on opère à sec, dans un mortier. La masse s'échauffe bientôt, fond et se prend ensuite, par refroidissement, en une masse vitreuse qu'on pulvérise, humecte avec de la benzine, de l'éther ou autre solvant analogue, exprime et sèche sur plaque poreuse.

Le composé obtenu est peu stable ; il a faiblement l'odeur du chloral, se dissout peu dans l'eau ou l'alcool froid ; à chaud ces solvants le dédoublent en ses constituants.

Procédé de préparation d'acides uriques alcoylés. Boehringer et fils à Waldhof près Manheim. — (Br. allemand B., n° 19449. — 3 août 1896. — 2 août 1897.)

Objets du brevet. — 1°) Modification au procédé de préparation des acides uriques alcoylés décrit dans la demande de brevet F. n° 8957 consistant à faire agir un éther alcoylhalogéné sur la dissolution alcaline de l'acide urique ou d'un de ses éthers en opérant à la température ordinaire, avec un excès d'alcali tel que tous les groupes imidés restent salifiés depuis le début jusqu'à la fin de l'opération.

2°) Application du procédé du § 1 à la préparation de l'hydroxycaféïne (acide 1-2-3 triméthylurique) par l'action de 3 molécules d'éther alcoylhalogéné sur 1 molécule d'acide urique en présence d'au moins 4 molécules d'alcali caustique.

3°) Application du procédé du § 1 à la transformation de l'acide 1-3-diméthylurique en acide 1-2-3 triméthylurique, par l'action de 1 molécule d'éther alcoylhalogéné sur 1 molécule d'acide diméthylurique en présence d'au moins 2 molécules d'alcali caustique.

Préparation d'extraits de la glande suprarénale. Sigmund Fraenkel, à Vienne. — (Br. américain, n° 576781, du 9 février 1897.)

Les glandes fraîches découpées en menus fragments sont extraites par macération dans l'alcool. L'extrait alcoolique concentré est bouilli avec de l'eau. Le précipité qui se forme est séparé et le liquide filtré, concentré à nouveau, est bouilli avec de l'alcool.

La seconde solution alcoolique ainsi obtenue est débarrassée des impuretés qu'elle contient encore par précipitation au moyen de l'acétone, filtration et concentration. Le sirop jaune brun obtenu contient le principe actif de la glande suprarénale. Traité par le perchlorure de fer, même après avoir été très dilué, il se colore en vert intense. Il offre la propriété d'augmenter la pression sanguine.

Préparation d'un sérum antituberculeux. F. Niemann, à Bâle. — (Br. anglais, 2014, du 28 janvier 1896.)

Le procédé consiste à injecter à des chèvres ou à d'autres animaux vivants : 1° une tuberculine ayant subi une préparation spéciale ; 2° une dose relativement élevée de tuberculine sans glycérine, enfin 3° une culture stérilisée de bacilles tuberculeux non débarrassée des débris de ces bacilles.

Après quelques semaines, on prélève du sang des animaux injectés, en coagule les albumines et l'on transforme suivant les procédés connus en sérum thérapeutique.

Procédé de préparation et de purification de l'acétanilide. Frederick W. A. Frerichs, à Saint-Louis (États-Unis). — (Br. américain, 586551, du 20 juillet 1897.)

On distille, dans un appareil à agitateur, de l'aniline avec une proportion convenable d'acide acétique fort (mais non cristallisable). A la fin de l'opération, on agite plus fort et réduit la pression dans l'appareil jusqu'à ce que la plus grande partie de l'aniline et de l'acide acétique non combinés aient distillé. Pour entraîner le reste des réactifs en excès, on injecte dans le résidu de la vapeur d'eau.

Extrait d'organes animaux. Emil Reinert, à Stuttgart, cédé à la maison E. Merck, Darmstadt. — (Br. américain, 586623. — 20 juillet 1897.)

Le brevet a pour objet la préparation d'un extrait médicamenteux de la prostate. Les glandes divisées sont extraites par un solvant approprié, eau ou glycérine; l'extrait fournit, par précipitation à l'alcool un produit actif que l'on sèche et pulvérise. On peut le purifier en le redissolvant et précipitant au moyen des mêmes véhicules et agents. Il conserve longtemps ses propriétés médicamenteuses à l'état sec, soit sans mélange, soit additionné d'un peu de sel.

Produits de condensation des quinones et des phénols. Dr P. Friedlander et Dr S. Blumenfeld, à Vienne. — (Br. allemand F., 9651. — 2 février 1897. — 2 août 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de produits de condensation des quinones avec les phénols consistant à chauffer les constituants à haute température, avec ou sans le concours d'un agent déshydratant.

2° Application spéciale du procédé du § 1 à la condensation des benzoquinones, α ou β-naphtoquinone, d'une part avec la résorcine, l'α-naphtol ou le pyrogallol d'autre part. Exception est faite pour la pyrogallol-benzoquinone qui ne se forme pas dans les conditions décrites.

Description. — On dissout à chaud :

β-naphtoquinone	15,8 kil.
Résorcine	12, »

dans 60 litres d'alcool fort. A la liqueur maintenue vers 60-70° C., on ajoute peu à peu, en remuant, 50 kilogrammes d'acide sulfurique étendu (1 partie acide sulfurique, 1 partie eau). Au bout de peu de temps la liqueur se décolore, et, en ajoutant de l'eau, on détermine la séparation du produit en cristaux incolores. La réaction est quantitative.

Procédé de préparation de dérivés iodés de l'acétone, Dr Leonhardt Lederer à Munich. — (Br. allemand L., n° 10514. — 30 juin 1896. — 5 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés iodés de l'acétone, consistant à faire réagir de l'iode sur l'acide acétonedicarbonique en présence de substances pouvant fixer l'acide iodhydrique formé.

Description. — A une solution refroidie légèrement de :

Acide acétonedicarbonique	10 parties
Eau	100 —

on ajoute peu à peu en remuant :

Iode	20 parties
Acide iodique	9 —

De l'acide carbonique se dégage et il se forme de la périodiacétone qui se sépare. On recueille ce produit et le sèche à la température ordinaire. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune claire, qui, chauffée vers 60°, brunit et se tasse beaucoup avant de fondre vers 78° C. Bouilli avec de l'eau, il perd de l'iode et se transforme en penta-iodacétone et tétra-iodacétone. La séparation d'une partie de l'iode est provoquée à la température ordinaire par la plupart des solvants organiques, alcool, éther, chloroforme, etc.

La périodacétone est décomposée déjà à froid par les lessives alcalines caustiques, même étendues, avec production d'iodoforme.

Procédé pour stériliser l'iodoforme (?) au moyen de paraformaldéhyde, « Chemische Fabrik auf Actien » anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand C., n° 6419. — 31 octobre 1896. — 5 août 1897.)

Objet du brevct. — 1°) Procédé de stérilisation de l'iodoforme consistant à mélanger l'iodoforme avec de l'aldéhyde formique solide polymérisée.

2°) Modification au procédé du § 1 consistant à imprégner l'iodoforme avec de l'aldéhyde formique dissoute ; par évaporation du dissolvant il reste avec l'iodoforme la paraformaldéhyde.

Description. — Le procédé consiste à mélanger à l'iodoforme de petites proportions d'aldéhyde formique solide polymérisée. Sous ce nom nous entendons le trioxyméthylène (Beilstein I, p. 911) ou l'α-trioxyméthylène, ainsi qu'un polymère solide de la formaldéhyde obtenu de la manière suivante :

A 50 parties d'aldéhyde formique en solution à 30 %, on ajoute peu à peu 25 % d'acide sulfurique concentré, en refroidissant bien. Le mélange est abandonné pendant quelques jours à lui-même. On recueille la poudre blanche qui s'est séparée. Ce polymère est différent de celui que l'on obtient par évaporation de la solution d'aldéhyde formique sous pression ordinaire ou dans le vide. Ce dernier, en effet, se dissout dans l'ammoniaque, tandis que le premier est tout à fait insoluble dans ce réactif.

Le point de fusion du nouveau polymère, pris en tube capillaire scellé, est situé vers 162°.

Procédé de préparation des éthers phosphoreux du guayacol et de la créosote, P. Ballard, à Montpellier. — (Br. allemand B., 19725 du 8 octobre 1896. — 19 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'éthers phosphoreux du guayacol et de la créosote par l'action du trichlorure de phosphore sur le guayacol et la créosote en solution alcoolique alcaline.

Description. — On prépare une solution de 100 grammes de guayacol avec la quantité équivalente de soude caustique pure dans un litre d'alcool éthylique. Dans cette liqueur bien refroidie on fait arriver peu à peu 450 grammes de trichlorure de phosphore. Après distillation du solvant, on recristallise le résidu dans l'alcool ou tout autre solvant convenable. Le phosphite de guayacol est en poudre blanche cristalline, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la glycérine, les huiles grasses, peu ou point soluble dans l'eau, la benzine, l'acétone ; il fond à 97° C. Il contient 92,55 % de guayacol.

Procédé de préparation de combinaisons presque inodores de l'iodoforme avec les albumines, Knoll et Cie à Ludwigshafen. — (Br. allemand K., 15301. — 8 juin 1897. — 19 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de combinaisons presque inodores de l'iodoforme avec les albumines, comme l'albumine d'œufs, la peptone, la caséïne ou autres analogues, consistant à précipiter les solutions albuminoïdes par des solutions d'iodoforme à recueillir et sécher les précipités que l'on expose pendant quelques heures à une température d'environ 120° C., et que l'on achève de débarrasser d'iodoforme non combiné par lavage avec un solvant convenable.

Description. — A une solution de 10 kilogrammes d'albumine d'œufs dans 90 litres d'eau, on ajoute, en remuant, 15 kilogrammes d'alcool fort Dans cette liqueur, fortement agitée, on verse peu à peu une solution préparée avec :

Iodoforme	2 kilogrammes
Alcool.	10 —
Ether	10 —

Le précipité recueilli sur filtre est exprimé, séché et maintenu durant quelques heures à 120° C., lavé avec de l'éther ou quelque autre dissolvant de l'iodoforme et séché de nouveau à 120° C.

La préparation est en poudre orangée, presque inolore, contenant à peu près 15 % d'iodoforme et douée des propriétés antiseptiques de ce composé.

Procédé de préparation d'homologues de la naphtaline au moyen des huiles minérales, Dr G. Tamman à Dorpat. — (Br. allemand T., n° 5323. — 2 mars 1897. — 19 août 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation d'homologues de la naphtaline au moyen d'huiles minérales ou de produits de la rectification de ces huiles (huiles de pétrole, de schistes bitumineux, etc), consistant à battre ces huiles avec de l'acide sulfurique fumant ; les goudrons sulfuriques sont étendus d'eau, soumis à la distillation, et les homologues de la naphtaline sont séparés des hydrocarbures régénérés par la méthode picrique.

2°) Modification au procédé du § 1 consistant à séparer directement, des hydrocarbures bruts, les homologues de la naphtaline sous forme de leurs combinaisons picriques.

Description. — On veut procéder, pour isoler les hydrocarbures aromatiques homologues de la naphtaline, contenus dans les huiles minérales, de deux façons :

1° Les produits rectifiés ou l'huile minérale brute sont saturés à chaud d'acide picrique. Par le refroidissement, il se sépare des aiguilles orangées lorsqu'on opère avec le pétrole, un mélange d'aiguilles orangées et rouges si l'on traite des naphtes de schistes bitumineux. Ces cristaux sont des picrates d'hydrocarbures homologues de la naphtaline. On les recueille, les décompose par l'eau et entraine les hydrocarbures mis en liberté par la vapeur d'eau. Les huiles recueillies sont soumises à la distillation fractionnée jusqu'à purification suffisante de chacun des hydrocarbures.

2° On bat les huiles minérales avec de l'acide sulfurique fumant contenant au moins 10 % d'anhydride jusqu'à épuisement. Les goudrons sulfuriques, qui contiennent les sulfoconjugués des hydrocarbures aromatiques, sont distillés avec de l'eau, ou mieux traités par la vapeur d'eau surchauffée.

Dans cette opération, les sulfoconjugués se saponifient et régénèrent l'hydrocarbure ; la température la plus favorable à cette réaction est voisine de 150° C.

Le produit de la distillation est formé en majeure partie par les carbures aromatiques mélangés encore de carbures appartenant à des séries plus hydrogénées, qui sont restées émulsionnés dans les goudrons sulfuriques.

On traite ce mélange de carbures suivant le procédé du § 1.

Procédé de préparation de dérivés acidylés des cyclobases asymétriques, de la série des acétonalkamines. Addition au brevet n° 90069, « Chemische Fabrik auf Actien » anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand C., 6238. — 9 mai 1896. — 23 août 1897.)

Objet du brevet. — 1° Extension du procédé du brevet n° 90069 à la préparation de dérivés acidylés des cyclobases asymétriques de la série des acétonalkamines, consistant à remplacer l'atome de carbone de ces bases par d'autres restes à caractère acide (amydalyle, phénylacétyle, etc.).

2° Application du procédé du § 1 à la préparation de :

la vinyldiacétonalkamine ou ses dérivés alcoylés à l'azote ;
la valéryldiacétonalkamine ou ses dérivée alcoylés à l'azote ;
la benzyldiacétonalkamine ou ses dérivés alcoylés à l'azote ;
l'œnanthyldiacétonalkamine ou ses dérivés alcoylés à l'azote ;
la pipéronyldiacétonalkamine ou ses dérivés alcoylés à l'azote ;

Description. Exemple. — Préparation de la phénylglycolyl-méthylvinyl-diacétonalkamine dérivée de la vinyldiacétonalkamine fondant à 161-162° C.

La méthylvinyldiacétonalkamine (méthylée à l'azote) dont on part, s'obtient en laissant en contact, durant 48 heures, un mélange à molécules égales de vinyldiacétonalkamine et d'iodure de méthyle étendu en solution dans de l'alcool méthylique à 50 %. En évaporant la solution, il reste les iodhydrates de méthylvinyldiacétonalkamine et de vinyldiacétonalkamine inattaquée ainsi qu'une petite quantité d'iodométhylate de la base méthylée.

On reprend le résidu sec par l'eau, sursature avec de la potasse caustique et extrait à plusieurs reprises par l'éther. Ce solvant laisse le dérivé ammonium et dissout les bases secondaire et tertiaire. En reprenant le résidu de l'extrait éthéré par de l'éther de pétrole, on laisse insoluble la vinyldiacétonalkamine et dissout la base méthylée qui, par refroidissement, cristallise en aiguilles à éclat soyeux, fondant à 84-85°.

Le dérivé phénylglycolique (amygdalique) de cette base méthylée s'obtient en évaporant à plusieurs reprises au bain-marie une solution aqueuse étendue de la base méthylée avec un excès d'acide amyg-

dalique et une trace d'acide chlorhydrique. On reprend finalement par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, enlève la partie non salifiée qui, après évaporation du solvant, se prend en masse cristalline.

On purifie la nouvelle base par cristallisation dans l'éther de pétrole chaud. Elle est en houppes blanches fondant à 112-113°. Son chlorhydrate est très hygroscopique.

Procédé de préparation électrolytique d'alkamines de bases acétoniques cycliques, « Chemische Fabrik auf Actien » anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand C., n° 6453. — 19 novembre 1896. — 23 août 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de préparation des alkamines des bases acétoniques cycliques consistant à soumettre à la réduction électrolytique la triacétonamine et les bases acétoamines analogues.

2° Application du procédé du § 1 à la préparation de la triacétonalkamine, de la vinyldiacétonalkamine, etc.

Description. Exemple. — Préparation de la triacétonalkamine, Dans la cellule réductrice d'un appareil à électrolyse, on charge une solution de triacétonamine dans du sulfate d'ammonium au 1/10. Le compartiment positif est rempli avec de l'acide sulfurique au 1/10. On électrolyse, en refroidissant ou non les liqueurs (les circonstances électrolytiques ne sont pas autrement spécifiées) et en ajoutant de temps à autre, dans le compartiment négatif, du sulfate d'ammonium ou de l'acide sulfurique, la réaction de l'électrolyte, dans cette cellule, devant toujours rester alcaline.

On isole par les moyens connus la triacétonalkamine formée qui, purifiée par cristallisation dans le benzène, fond à 129° C.

Procédé de préparation de bases cycliques stables de la série de l'acétonalkamine, Chemische Fabrik auf Actien, anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand C., 6651. — 9 mai 1896. — 22 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de bases cycliques stables de la série de l'acétonalkamine consistant à traiter les bases instables correspondantes ou le mélange d'alkamines isomères obtenu par réduction électrolytique des bases acétonamines (voir le brevet précédent) par des alcoolates alcalins.

Description. — On fait bouillir pendant 20 heures environ une solution contenant :

Vinyldiacétonalkamine (fondant à 161-162°)	20	grammes
Alcool amylique	200	—
Sodium, préalablement dissous dans l'alcool	20	—

On ajoute au produit de la réaction de l'acide chlorhydrique dilué, entraîne l'alcool amylique par distillation à la vapeur d'eau, extrait la solution chlorhydrique à l'éther et en déplace finalement par un alcali la vinyldiacétonakalmine isomérique, stable, fondant à 137-138° C.

Procédé de préparation de codéïne. Addition au brevet n° 92789, « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand F., 9842. — 12 avril 1897. — 23 août 1897.)

Objet du brevet. — Modification au brevet n° 92789 pour la préparation de la codéïne consistant à employer au lieu de diazométhane libre du nitrosométhyluréthane que l'on fait agir sur la morphine en présence de bases comme la potasse, la soude, l'ammoniaque, la pyridine, etc.

Description. — A une dissolution bien refroidie de :

Morphine	285	grammes
Nitrosométhyluréthane	132	—
Alcool méthylique	1000	—

on ajoute peu à peu, en remuant, une solution alcaline d'alcool méthylique préparée avec :

Potasse caustique	50	grammes
Alcool méthylique	800	—

Après réaction, on distille l'alcool, reprend le résidu par la benzine et obtient, par évaporation du solvant, la codéïne cristallisée.

Au lieu de potasse alcoolique, on peut opérer de même avec des solutions alcooliques d'autres bases, comme la soude, l'ammoniaque ou des alcalis organiques comme la pyridine, etc. On peut aussi opérer en solution aqueuse.

Préparation de bases cycliques asymétriques de la série des acétonalkamines, Chemische Fabrik auf Actien, anciennement E. Schering, Berlin. — (Br. allemand H., 17314. — 9 mai 1896. — 23 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de cyclobases asymétriques de la série des acétonalkamines consistant à séparer par cristallisation les isomères stables et instables obtenus par réduction des bases acétonamines cycliques.

Description. — 1° *Réduction en milieu acide.* A une solution de 50 grammes de vinyldiacétonamine dans 50 grammes d'eau, on ajoute peu à peu 1 kilogramme d'amalgame de sodium, et de l'acide sulfurique étendu en quantité suffisante pour maintenir la réaction faiblement acide ; on maintient la liqueur tiède vers 35-40°. Après réaction, on alcalinise et extrait la base avec 1 kilogramme d'éther chaud, dans un appareil à battage clos. En distillant l'éther à moitié, on obtient, par refroidissement, des aiguilles qui, purifiées par cristallisation dans la benzine, fondent à 161-162°. Le liquide-mère éthéré contient un composé qui, par recristallisation dans la benzine, fond vers 121-122°.

La solubilité de ces isomères est à peu près de 1 gramme dans 18 centimètres cubes de benzine bouillante ; et pour le second de 1 gramme dans 30 centimètres cubes du même solvant.

2° *Réduction en milieu neutre.* — Dans 1 kilogramme d'éther, on dissout 50 grammes de vinyldiacétonamine et l'on réduit par 250 grammes d'amalgame d'aluminium, en ajoutant de temps à autre quelques gouttes d'eau.

La réaction achevée, on filtre et sépare les bases isomères comme il est expliqué au § 1.

Procédé de préparation du p-nitro-o-sulfobenzaldéhyde, Dr P. Friedlander à Vienne. — (Br. allemand P., 9906. — 1er mai 1896. — 2 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du p-nitro-o-sulfobenzaldéhyde par l'action du permanganate sur les produits de condensation de l'acide p-nitrotoluènesulfonique formés en milieu alcalin ou sur les produits d'oxydation du même acide formés en liqueur acide.

Description. — 15 kilogrammes du produit de condensation obtenu par l'action des alcalis sur l'acide p-nitrotoluènesulfonique sont dissous dans 300 litres d'eau et oxydés à froid par 12 kilogrammes de permanganate. Après deux heures de contact, on réduit par le bisulfite la petite quantité de permanganate en excès, sépare par filtration le bioxyde de manganèse, acidule la liqueur et la concentre au bain-marie. Le produit d'oxydation se sépare en cristaux jaunes qu'on purifie par recristallisation dans l'eau chaude.

La p-nitro-o-sulfobenzaldéhyde est en petites aiguilles jaunes ; il fournit avec la phénylhydrazine en solution aqueuse une hydrazone rouge peu soluble, et avec la benzidine un produit de condensation brun-rouge. Chauffé avec les sels des bases aromatiques il se condense en dérivés du triphénylméthane dont quelques-uns sont utilisables comme matières colorantes.

Procédé de préparation directe des morpholines au moyen des dioxéthylamines. Dr L. Knorr à Iéna. — (Br. allemand K., 15056. — 29 mars 1897. — 6 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de morpholines au moyen des dioxéthylamines (aminoglycols) consistant à chauffer celles-ci avec des agents de condensation appropriés, notamment avec l'acide sulfurique étendu.

Description. — Une dissolution de dioxéthylamine dans 10 à 20 fois son poids d'acide sulfurique à 70 °/₀ est chauffé pendant quelques heures vers 160° C., (à 100° il ne se forme que des traces de morpholine). La réaction achevée, on sursature par un alcali et entraîne la base formée par la vapeur d'eau. On transforme le distillat en chlorhydrate, évapore à siccité et extrait la morphine libre de son sel, suivant les méthodes connues.

Procédé de préparation de phénolkétones, R. Behn à Rostock. — (Br. allemand B., 20822. — 18 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé de préparation de phénolkétones dérivées des phénols aromatiques ou semi-aromatiques consistant à faire agir sur un phénol un chlorure d'acide et du chlorure d'aluminium en employant un hydrocarbure nitré comme agent de dilution.

Description. — On dissout par exemple 10 grammes de thymol dans 50 centimètres cubes de nitrobenzène, ajoute à froid un excès de chlorure d'acétyle et porte peu à peu, dans la liqueur, en remuant, 30 grammes de chlorure d'aluminium en poudre fine. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a pris fin, on décompose le produit en y versant lentement de l'eau. On chauffe ensuite, pendant quelques minutes, avec de l'acide chlorhydrique étendu. L'éther extrait du produit de cette réaction la thymolméthylkétone que l'on reprend à la liqueur éthérée par une lessive caustique étendue. On déplace par un acide la phénolkétone de cette solution alcaline.

Procédé de séparation de l'o-nitrochlorbenzène d'un mélange d'ortho et de paranitrochlorbenzène, Chemische Fabrik Griesheim à Francfort. — (Br. allemand C., 6810. — 14 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation industrielle de l'orthonichlorbenzène avec production concomitante de paranitrochlorbenzène pur consistant à soumettre à la distillation fractionnée, à la pression ordinaire ou sous pression réduite, le mélange des deux isomères, dont le paradérivé s'amasse dans les premières fractions d'où on le sépare par cristallisation, essorage ou filtrage au vide. Les liquides-mères sont à nouveau rectifiés et scindés en fractions cristallisables et portions huileuses plus riches en ortho-dérivé.

La combinaison systématique des fractionnements par distillation et par cristallisation permet de séparer pratiquement les deux nitrochlorbenzènes en mélange résultant de la nitration directe du chlorbenzène.

Procédé de préparation d'un tribromsalol fondant à 195° C., Dr J. Rosenberg à Berlin. — (Br allemand R., 11078. — 11 décembre 1896. — 30 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du tribromsalol (du brevet 38973) et de ses dérivés alcoylés par union de l'acide 3-5 dibromsalicylique ou de ses éthers avec le p-bromphénol à la température de 190-210°, en présence des agents de condensation habituels.

Description. — On chauffe à 210° un mélange de molécules égales d'acide dibromsalicylique 3-5 et de p-bromphénol et fait arriver goutte à goutte dans le mélange 1/3 de molécule d'oxychlorure de phosphore. Durant la réaction, on laisse la température revenir lentement jusque vers 200°. Pour éliminer les produits non combinés et l'acide phosphorique, on reprend la cuite par une solution alcaline étendue. On purifie par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable le tribromsalol qui fond à 195° C.

Procédé de séparation de l'acide p-sulfaminebenzoïque d'avec la sulfinidebenzoïque, Stassfurter Chemische Fabrik anciennement Vorster et Gruneberg à Stassfurt. — (Br. allemand St., n° 4989. — 3 mai 1897. — 30 septembre 1897.)

Objet du brevet. — 1°) Procédé de séparation de l'acide o-anhydrosulfaminebenzoïque (saccharine) d'avec l'acide p-sulfaminebenzoïque consistant à traiter la solution neutre des deux acides par une proportion équivalente d'un sel de cuivre qui précipite l'acide para sous forme de sel basique et laisse en dissolution l'acide o-anhydrosulfaminebenzoïque (sulfinidebenzoïque.)

2°) Addition aux réactifs employés suivant le § 1 d'une proportion d'alcali caustique suffisante pour neutraliser l'acide mis en liberté par la formation du sel de cuivre basique.

3°) Modification au procédé du § 1 consistant à traiter la dissolution des sels de cuivre des deux acides par une quantité d'alcali caustique ou carbonaté équivalente à la proportion de la combinaison para dans le mélange.

Procédé de préparation d'une base cristallisée fondant à 216° C., au moyen de tolidine et d'aldéhyde formique, Kinzlberger et Cie à Prague. — (Br. allemand K., 12942. — 5 juin 1895. — 4 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une base fondant à 216° par l'action d'une proportion d'aldéhyde formique dépassant 1 molécule sur 1 molécule d'o-tolidine en solution sulfurique concentrée.

Description. — A une solution froide de :

O-tolidine	21,2 parties
Acide sulfurique à 66°	200 —

on ajoute peu à peu, en remuant et refroidissant :

Solution d'aldéhyde formique à 40 %	11,2 parties

On laisse en contact pendant 12 heures et verse ensuite 300 parties de glace. Le sulfate qui se sépare est recueilli et lavé à l'eau froide. On en déplace la base par un alcali et la transforme en chlorhydrate que l'on purifie par cristallisation.

Procédé de préparation de codéïne. Addition au brevet 92789, Farbenfabriken anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand F., 9894. — 28 avril 1897. — 7 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet 92789 et de la demande de brevet F, 9842 (voir plus haut) consistant à faire agir le diazométhane ou le nitrosométhyluréthane sur une combinaison alcaline de la morphine.

Description. — On dissout 285 grammes de morphine dans 300 grammes d'une lessive à 35 % de potasse caustique. On ajoute par petites fractions à cette liqueur, en agitant à chaque fois, une solution éthérée de diazométhane jusqu'à ce qu'on ne trouve plus de morphine dans la liqueur. Il faut, à chaque addition de diazométhane, après vigoureuse agitation, attendre que la réaction caractérisée par le dégagement d'azote ait pris fin. On extrait la liqueur à la benzine et obtient directement, par évaporation du solvant, la codéïne cristallisée.

Procédé de préparation de dérivés aromatiques fluorés dans le noyau. Valentiner et Schwarz à Leipzig-Plagwitz. — (Br. allemand V., n° 2767. — 16 juillet 1896. — 7 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés aromatiques fluorés dans le noyau par l'action de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse sur les chlorures diazoïques.

Description. — La solution de chlorure de diazobenzol concentrée obtenue en diazotant avec les précautions habituelles 10 kilogrammes d'aniline avec 32,5 kil. d'acide chlorhydrique et 20 kilogrammes d'eau est additionnée de 20 kilogrammes d'acide fluorhydrique (concentration non indiquée.)

On chauffe doucement jusqu'à cessation du dégagement d'azote.

Le fluorbenzène obtenu est isolé par entraînement à la vapeur d'eau et purifié par rectification.

Procédé de préparation de bases de la série du diphénylméthane. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, K., n° 12368. — 10 décembre 1894. — 11 novembre 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de bases de la série du diphénylméthane par condensation de l'alcool para-amido-benzylique et de ses homologues (ainsi que de leurs modifications amorphes décrites dans la demande de brevet K., n° 12355) avec les bases aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires, avec ou sans le concours d'agents de condensation.

2°) Application du procédé du § 1 à la préparation de produits de condensation des alcools p-amidobenzylique et p-amidométatoluylique ou de leurs modifications amorphes avec les bases suivantes ou leurs sels :

Aniline — orthotoluidine ;
monométhylaniline — monoéthylaniline ;
monométhylorthotoluidine — monoéthylorthotoluidine ;
diméthylaniline — diéthylaniline ;
benzylethylaniline — diphénylamine.

Description. — *Exemple* : On mélange une solution de 12,300 kil. d'alcool amidobenzylique dans 50 litres d'eau avec une solution de 15 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline. On fait digérer pendant quelques heures à 80°, en remuant jusqu'à ce que le précipité formé au début soit redissous et qu'une tâte prélevée dans la liqueur ne dégage plus, par coction avec de l'alcali, l'odeur de l'aniline.

A la liqueur jaunâtre ainsi obtenue on ajoute la proportion d'alcali nécessaire pour déplacer la nouvelle base, qui se sépare en couche huileuse devenant bientôt concrète. On recueille sur filtre, lave à l'eau et sèche. Point de fusion de la base cristallisée dans l'eau : 93° C.

Procédé de préparation du peroxyde de trinitrophénylsodium. Dr A. Voswinkel, à Berlin. — (Br. allemand, V., n° 2927. — 26 juin 1897. — 18 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du peroxyde de trinitrophénylsodium, consistant à faire bouillir en solution aqueuse molécules égales d'un halogènepicrile (chlorure — bromure de picryle) avec du peroxyde de sodium, jusqu'à dissolution du composé organique.

Description. — Dans un récipient clos, relié à un réfrigérant à reflux, on charge :

Peroxyde de sodium	5 kilogr.
Eau	200 —
Chlorure de picryle	15kg,900

Ce dérivé doit être en poudre très fine. On chauffe pendant deux à trois heures à l'ébullition. Au

bout de ce temps, le chlorure de pycryle a entièrement disparu, et la liqueur s'est colorée en brun foncé. Par refroidissement le nouveau peroxyde cristallise.

Procédé de préparation d'alcools anhydro-p-amidobenzylique et anhydro-p-amidotoluylique. Addition au brevet n° 95184, Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, K., n° 12467. — 14 janvier 1895. — 22 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alcools anhydro-p-amidobenzylique et anhydro-p-amidotoluylique par condensation de molécules égales d'aniline ou d'orthotoluidine avec l'aldéhyde formique, en présence d'une proportion équivalente ou insuffisante d'acide minéral ou organique.

Description. — Le brevet principal prescrivait d'opérer avec un *excès* d'acide.

Procédé de préparation d'hexaméthylènetétraminetrichloral. Dr L. Lederer, à Sulzbach. — (Br. allemand, L., 10631. — 10 août 1896. — 14 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'hexaméthylènetétraminetrichloral, à l'aide du procédé du brevet n° 87938, consistant à mettre en réaction des quantités moléculaires de chloral ou de son hydrate avec l'hexaméthylènetétramine.

Description. — On prépare des solutions chloroformiques des réactifs, soit, par exemple :

Solution 1	Hexaméthylènetétramine	7 parties	Solution 2	Hydrate de chloral . .	25 parties
	Chloroforme	18 —		Chloroforme	27 —

Le mélange des deux liqueurs provoque la réaction qui s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur. Le produit condensé se sépare en fines aiguilles qui représentent l'hexaméthylènetétraminetrichloral pur.

Procédé de préparation de trichlorpurine. C. F. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand, B., 20425. — 6 mars 1897. — 18 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de trichlorpurine par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la (2 — 6) dichlor (8) oxypurine à chaud.

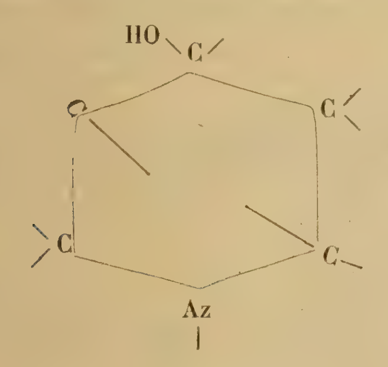
Description. — On chauffe pendant quatre heures à 150-155°, en remuant fréquemment la masse :

(2-6) Dichlor (8) Oxypurine finement pulvérisée. . .	1 partie
Oxychlorure de phosphore	70 —

A la fin de l'opération, on trouve dans l'appareil une liqueur limpide, légèrement jaunâtre, qu'on soumet à la distillation dans le vide. L'excès d'oxychlorure distille ; le résidu agité avec de l'eau devient cristallin. On le recueille sur filtre, lave à l'eau froide, puis à l'éther, et reprend par l'eau bouillante (60 parties). Ce solvant laisse un résidu insoluble et abandonne par refroidissement la trichlorpurine en feuillets incolores. Le rendement est d'environ 60 % de la dichloroxypurine mise en réaction.

Procédé de préparation de combinaisons organo-métalliques des γ-oxypipéridines. Chemische Fabrik auf Actien, anciennement E. Schering), Berlin. — (Br. allemand, C., n° 6207. — 22 juin 1896. — 25 octobre 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de combinaisons de métaux alcalins et de la γ-oxypipéridine, de la forme générale :



consistant à faire agir un métal alcalin sur la base libre diluée au moyen d'un solvant indifférent.

2° Application spéciale du procédé du § 1 à la préparation de dérivés métalliques des bases suivantes :

n-alcoyltriacétonalkamine ;
n-alcoyl-vinyldiacétonalkamine ;
n-alcoyl-benzaldiacétonalkamine ;
tropine ;
éthers n-alcoyl-γ oxypipéridinecarboniques.

Description.— Dans une dissolution de 171 grammes de n-méthyltriacétonalkamine dans 600 grammes d'éther anhydre, on introduit 23 grammes de sodium formé en fils ou rubans au moyen d'une presse appropriée. On chauffe pendant vingt-quatre heures au réfrigérant à reflux. Le sodium se dissout peu à peu, et l'alkaminate de sodium formé, isolé par distillation du solvant, demeure sous forme de masse blanche, poisseuse, se concrétant peu à peu en un bloc solide. Traité par l'eau, il se décompose instantanément en hydrate sodique et base libre.

2e *exemple.* — On opère de même avec l'éther méthylique de l'acide n-méthyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (point d'ébullition 268° à la pression atmosphérique). On emploie, pour 229 grammes de cet éther, environ 800 grammes d'éther anhydre et 23 grammes de sodium. La réaction est rapidement terminée. On isole le produit par distillation du solvant.

Procédé de préparation de corps gras iodés ou bromés stables. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand, M., n° 13921. — 7 avril 1897. — 28 octobre 1897.)

Objet du brevet.— Procédé de préparation de dérivés iodés ou bromés stables des corps gras, par l'action des chlorures d'iode ou de brome ou de mélanges de ces composés sur les corps gras, les réactifs halogénés étant employés en quantités telles qu'ils soient en proportions insuffisantes pour engendrer les composés bromés ou iodés théoriquement les plus riches en élément halogéné.

Description. — On agite une solution alcoolique de monochlorure d'iode, préparée avec :

Monochlorure d'iode	1kg,300
Alcool fort	10 kilogr.

avec 10 kilogrammes d'huile de sésame. On opère à une température de 40 à 50° C., sépare l'alcool après réaction, lave avec de l'alcool chaud (40-50° C.), et sèche finalement l'huile iodée dans le vide. Elle contient environ 7,5 % d'iode.

Exemple 2 — On agite à froid 10 kilogrammes d'huile de sésame avec 0,750 kil. de chlorure de brome. La réaction achevée,on lave à plusieurs reprises à l'alcool ; l'huile bromée est purifiée par cristallisation dans un mélange réfrigérant. Elle contient environ 4 % de brome.

Procédé de préparation des deux vinyldiacétonalkamines isomères. Addition à la demande de brevet A., n° 17314. — Chemische Fabrik aue actien (anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, C., n° 6347. — 12 septembre 1896. — 4 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des deux vinyldiacétonalkamines isomères fondant respectivement à 138° et 161-162° C., consistant à séparer les deux vinyldiacétonalkamines isomères, qui prennent naissance par réduction de la vinyldiacétonamine par criatallisation du chlorhydrate.

Description. — Le produit de réduction de la vinyldiacétonamine, obtenu suivant les indications de la demande de brevet H , n° 17314, fond vers 121-123°. On le transforme en chlorhydrate que l'on sèche soigneusement et extrait à l'alcool absolu. Ce solvant dissout le chlorhydrate de la vinyldiacétonalkamine fondant à 161-162° et laisse insoluble le sel de l'isomère fondant à 138° C.

Procédé de préparation de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine et de l'hypoxanthine méthylée au moyen de la théobromine. C. F. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand, B., 20457. — 10 mars 1897. — 11 novembre 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation du dérivé (7) méthylé ou (1,7) diméthylé de la (6) oxypurine ou de la (2-6) dioxypurine, consistant à traiter la théobromine par l'oxychlorure de phosphore. La méthyldichlorpurine formée est transformée par un traitement à l'alcali en méthyloxychlorpurine dont on remplace, éventuellement après une nouvelle méthylation, l'atome de chlore par de l'hydrogène, dans une action réductrice, ou par de l'oxygène, sous l'action d'un acide minéral.

2° Application du procédé général du § 1 à la préparation de la (7) méthyl (2-6) dioxypurine (*hétéroxanthine*), par l'action de l'acide chlorhydrique sur la méthyloxychlorpurine obtenue suivant le § 1 en traitant la théobromine par l'oxychlorure de phosphore et fondant le produit dichloré avec un alcali.

3° Application du procédé général du § 1 à la préparation de la (1-7) diméthyl (2-6) dioxypurine (*paraxanthine*), consistant à méthyler la méthyloxychlorpurine du § 1 et à chauffer la diméthyloxychlorpurine produite avec de l'acide chlorhydrique.

4° Application du procédé général du § 1 à la préparation de la (7) méthyl (6) oxypurine (*méthylhypoxanthine*), consistant à réduire par l'acide iodhydrique la méthyloxychlorpurine du § 1.

5° Application du procédé du § 1 à la préparation de (1-7) diméthyl (6) oxypurine (*diméthylhypoxanthine*), consistant à méthyler la méthyloxychlorpurine et à réduire le produit diméthylé par l'acide iodhydrique.

6° Application du procédé du § 1 à la préparation de (1-7) diméthyl (6) oxypurine par méthylation de la méthylhypoxanthine du § 4.

Procédé de préparation des aminodérivés et des dérivés hydraziniques de la purine. C. F. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand, B., n° 20467. — 11 mars 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des dérivés amino et hydraziniques de la purine contenant ces résidus amidés dans le noyau alloxane de la purine, consistant à faire agir l'ammoniaque ou l'hydrazine sur les dérivés de la purine halogénés dans le noyau alloxane.

Description. — Préparation de la (3-7) diméthyl (6) amino (2-8) dioxypurine, au moyen de la (3-7) diméthyl (6) chlor (2-8) dioxypurine. On chauffe pendant trois heures à 100° C., 7 parties de diméthyldioxychlorpurine (1), avec 50 parties d'ammoniaque aqueuse saturée à 0°. Par le refroidissement, le chlorhydrate de l'aminodérivé cristallise en partie. On distille l'ammoniaque et reprend le résidu par l'eau froide. La base libre reste comme résidu sous forme de masse grise que l'on purifie par dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu et précipitation à l'acétate de sodium.

Procédé de préparation de l'adénine. C. R. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand, B., 20535. — 23 mars 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'adénine, consistant à soumettre à la réduction la (6) amino (2-8) dichlorpurine obtenue d'après les indications de la demande B., n° 20467 (brevet précédent).

Description. — La (6) amino (2-8) dichlorpurine finement pulvérisée et mise en suspension dans 10 fois son poids d'acide iodhydrique de densité 1,96 additionné de quantité suffisante d'iodure de phosphonium On agite durant quelques heures à la température ordinaire. La transformation en adénine s'opère peu à peu, sans qu'il y ait dissolution complète du dérivé chloré, et l'iodhydrate d'adénine se sépare en cristaux jaunâtres. Finalement on chauffe jusqu'à complète dissolution. De l'iodhydrate cristallisé par refroidissement, on déplace la base libre par l'ammoniaque.

Procédé de préparation de bromoxazolide et de chloroxazolide au moyen des o-acétyl-p-halogènephénols et de la phénylhydrazine. Dr A, Claus, à Fribourg en Brisgau. — (Br. allemand, C , n° 6978. — 11 août 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de bromoxazolide et de chloroxazolide par l'action des o-acétyl-p-halogènephénols sur la phénylhydrazine en solution acétique.

Description. — En traitant le p-bromphénétol par le chlorure d'acétyle et le chlorure d'aluminium en présence des véhicules habituels : sulfure de carbone, nitrobenzène, etc., il se produit à côté du dérivé régulier, l'acétylbromphénétol, une certaine proportion d'acétylbromphénol. Dans les deux composés, le

(1) *Berichte d. d. Chem. Ges* , 28 p., 2486.

reste acétyle s'est fixé en ortho par rapport à la liaison oxygénée (au reste fonctionnel phénolique), c'est-à-dire en méta par rapport à l'atome halogéné. On peut donc, dans le produit de la réaction, saponifier l'éther phénolique par HCl, et le transformer en totalité en le même acétylbromphénol.

Il est plus simple, et la réaction donne un meilleur rendement, d'acétyler le bromphénétol directement, sans aucun diluant, en le malaxant avec la proportion voulue de chlorure d'aluminium. En reprenant le produit de la réaction par une lessive alcaline diluée, on sépare aisément l'acétylbromphénol d'avec la petite proportion de bromphénétol ou d'acétylbromphénétol non déséthérifié. On déplace le dérivé phénolique de sa solution alcaline par un acide étendu et le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Pour en préparer l'azolide correspondant, on le dissout dans l'acide acétique cristallisable, ajoute la quantité théorique de phénylhydrazine et chauffe un certain temps au bain-marie. Le produit précipité par l'eau est purifié par cristallisation dans l'alcool.

Procédé de préparation d'anhydro-m-méthoxy-p-amidobenzylalcool et de ses éthers homologues. Addition au brevet n° 95184. — KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, K., 12497. — 19 janvier 1895. — 22 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'anhydro-m-métoxy-p-amidobenzylalcool et des phénoléthers homologues par l'action de l'aldéhyde formique ou du méthylal sur l'o-anisidine et éthers phénoliques homologues, en présence d'acides minéraux ou organiques.

Description. — A une solution de 160 kilogrammes de chlorhydrate d'o-anisidine dans 500 litres d'eau, on ajoute 75 kilogrammes d'aldéhyde formique à 40 %. La réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Lorsque la liqueur est refroidie, on en déplace l'alcool formé par un alcali, reçoit le précipité incolore sur filtre, lave et sèche.

Procédé de préparation d'acidyldérivés des cyclobases asymétriques stables de la série des acétonalkamines. Addition au brevet n° 90069. — CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN « anciennement E. SCHERING », à Berlin. — (Br. allemand, C., n° 6436. — 9 mai 1896. — 29 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'acidyldérivés des cyclobases asymétriques stables de la série des acétonalkamines, consistant à remplacer l'hydrogène du groupe hydroxyle de ces bases comme la benzaldiacétonalkamine, la valéryldiacétonalkamine, l'œnanthyldiacétonalkamine, etc., par un groupe anesthésiophore (!) comme les groupes benzoyle, toluyle, phénylacétyle, cinnamyle.

Description. — Soit, par exemple, la valéryldiacétonalkamine fondant à 80-82°. On en prépare le chlorhydrate en milieu éthéré, et ce sel, séché à 100°, est chauffé avec du chlorure de benzoyle vers 130°. La cuite est dissoute dans beaucoup d'eau et la liqueur aqueuse est débarrassée, par battages à l'éther, du chlorure de benzoyle en excès. On l'alcalinise ensuite et extrait avec le même solvant le dérivé acidylé. Ce composé cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles brillantes, fondant à 65-66°. Son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau d'où il cristallise en petits cristaux épais.

Procédé de préparation du guayéthol. Addition au brevet n° 95339. — KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, K., n° 15075. — 5 avril 1897. — 29 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Substitution de l'o-diazophénétol à l'o-diazo-anizol dans le procédé décrit au brevet n° 95339.

Description. — On diazote dans les conditions habituelles 137 kilogrammes d'o-phénétidine. On fait couler cette liqueur en filet régulier dans un récipient communiquant avec une allonge et un réfrigérant où l'on maintient entre 135 et 140° C. un mélange de 1 100 kilogrammes d'acide sulfurique concentré et de 550 litres d'eau. Le produit de la réaction est entraîné au fur et à mesure avec la vapeur d'eau et se trouve en partie sous forme d'huile, en partie dissous dans l'eau de condensation. On sale celle-ci, extrait le guayéthol avec un véhicule convenable d'où on l'isole ensuite, le sèche et le rectifie dans le vide. Il bout à la pression ordinaire vers 217° et cristallise par le refroidissement. Son point de fusion est à 28-29° C.

Procédé de préparation de méthényldi-p-phénétidine et de méthényldi-p-anisidine. Dr CARL GOLDSCHMIDT, à Francfort s/M. — (Br. allemand, G., n° 11612. — 8 juillet 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de méthényldi-p-phénétidine (ou anisidine) par condensation de la p-phénétidine ou de la p-anisidine avec l'éther orthoformique.

Description. — On chauffe pendant dix minutes au bain-marie, dans un appareil relié à un reflux :

Chlorhydrate de paraphénétidine	34kg,600
Ether orthoformique	14 ,800

Le produit est versé dans de la soude étendue ; il se sépare une huile qui bientôt se concrète. On recristallise plusieurs fois dans l'alcool étendu. La méthényldi-p-phénétidine fond à 114° ; son chlorhydrate fond au-dessus de 200° ; son acétate est peu soluble dans l'eau.

Procédé de préparation de produits de substitution halogénés de la benzidine. Addition au brevet n° 94410. — « LEVINSTEIN » LIMITED, GRUMPSALL VALE CHEMICAL-WORKS, Manchester. — (Br. allemand, L., 11174. — 19 mars 1897. — 2 décembre 1897.)

Objets du brevet. — 1° Perfectionnement au procédé de préparation de produits de substitution halogénés de la benzidine, consistant à faire agir directement le chlore libre de la diacétbenzidine (au lieu du chlore naissant employé suivant le brevet principal). Le dérivé chlorodiacétylé est saponifié suivant les méthodes connues.

2° Perfectionnement au procédé du brevet principal consistant à faire agir sur la diacétbenziuine, au lieu de chlore, le brome libre ou naissant, et à saponifier le dérivé bromdiacétylé suivant les méthodes connues.

3° Extension du procédé du brevet principal à la préparation des dérivés homologues de la diacéttolidine fondant à 306° que l'on traite par le chlore ou le brome, naissants ou libres, pour saponifier ensuite les produits suivant les méthodes connues.

Procédé de séparation de bases alcooliques (hydramines), par la distillation fractionnée de leurs dissolutions. Dr Ludwig Knorr, à Iéna. — (Br. allemand, K., 15055. — 29 mars 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation d'hydramines pures et sèches par distillation fractionnée de leurs solutions aqueuses.

Description. — On mélange, suivant le procédé de Wurtz, de l'oxyde d'éthylène avec un grand excès d'ammoniaque aqueuse concentrée en refroidissant fortement. On abandonne le mélange toujours refroidi sous un courant d'eau froide, à lui-même pendant quelques heures. Il faut éviter qu'à aucun moment la masse s'échauffe, sinon la réaction prend un caractère tumultueux.

Le liquide, produit de la réaction, est soumis directement à la distillation fractionnée, d'abord, jusque vers 200°, à la pression ordinaire, puis au-delà, sous pression réduite. On arrive à séparer sans peine les trois oxéthylamines à l'état pur.

Procédé de séparation des constituants actifs de la glande thyréoïde. Hoffmann, Traub et Cie, à Bâle. — (Br. allemand, H., n° 17576. — 18 juillet 1896. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour isoler les substances actives de la glande thyréoïde, consistant à précipiter les extraits aqueux salés de glandes par l'acide tannique ou ses dérivés.

Description. — Pour 1 kilogramme de glandes dégraissées, hachées aussi menu que possible, on emploie environ 3 kilogrammes d'une solution de sel marin à 7,5 gr. NaCl par litre. On malaxe pendant plusieurs heures, puis sépare la liqueur à l'essoreuse. Le résidu solide est une seconde fois trituré avec de l'eau salée. On réunit les extraits, les clarifie par filtrage et les traite par 300 grammes d'une solution de tannin au 1/10. Il se produit aussitôt un précipité gélatineux que l'on rend filtrable en chauffant au bain-marie vers 70-80°. On peut aussi chauffer la liqueur avant d'y précipiter le précipité tannique.

Le précipité, lavé à l'eau et séché à basse température, peut être directement utilisé comme médicament.

Préparation d'un antiseptique inodore au moyen d'urée et d'aldéhyde formique. Dr Carl Goldschmidt, à Francfort s/M. — (Br. allemand, G., n° 11256. — 20 février 1897. — 9 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un désinfectant inodore, consistant à faire agir un excès de formaldéhyde sur l'urée en solution alcaline.

Description. — En ajoutant une solution d'aldéhyde formique en excès à une solution alcaline d'urée, on obtient un précipité amorphe blanc, dont la quantité n'augmente plus au bout de vingt-quatre heures environ, à la température ordinaire. On emploie :

Urée	1 kilogr.
Solution d'aldéhyde à 40 %	6 —

Le produit de condensation se forme aux dépens de 2 molécules d'aldéhyde formique pour 1 molécule d'urée. Il est en poudre blanche, soluble dans l'eau chaude avec décomposition partielle, insoluble dans l'alcool et l'éther. A la température ordinaire, il se décompose lentement à l'air en abandonnant de l'aldéhyde formique. Son odeur est presque nulle.

Procédé de préparation de produits d'addition de l'iodoforme avec les bases sulfurées quaternaires ou leurs sels. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, F., 9645. — 1er février 1897. — 13 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de produits d'addition de l'iodoforme avec les bases organiques sulfurées quaternaires ou leurs sels, consistant à mettre ces constituants en présence d'un véhicule convenable ou à mettre en réaction de l'iodoforme avec un éther halogènalcoylé et une combinaison sulfurée propre à engendrer une base soufrée quaternaire.

Description. — Dans une solution alcoolique chaude préparée avec :

Iodure de triéthylsulfonium	246 grammes
Alcool fort	1 litre

on verse une solution alcoolique de :

Iodoforme	394 grammes
Alcool	4 litres

Le produit d'addition se sépare aussitôt sous forme de fines aiguilles jaune citron. Par recristallisation dans l'alcool, on l'obtient en feuillets brillants fondant à 142°, offrant avec une fidélité surprenante les apparences et la couleur de l'iodoforme.

Procédé de préparation d'une méthylphénmorpholine. Farbwerke, Meister Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, F., n° 10030. — 6 juillet 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une méthylphénmorpholine, consistant à préparer l'o-nitrophénacétol au moyen d'un o-nitrophénate alcalin et de monohalogènacétone, et à transformer cet acétol en méthylphénmorpholine par réduction.

Description. — *Préparation de l'o-nitrophénacétol.*

On chauffe pendant une à deux heures vers 100°, en autoclave :

o-nitrophénate de potassium.	1 kilogr.
Chloracétone	1 —

avec ou sans agent de dilution indifférent, comme l'acétone, par exemple. Le produit de la réaction est traité par la vapeur d'eau qui entraîne la chloracétone inaltérée. Le résidu peu soluble dans l'eau froide est purifié par cristallisation dans l'alcool.

L'o-nitrophénacétol :

$O - CH^2 - CO - CH^3$ (sur noyau benzénique, avec AzO^2 en ortho)

fond à 69°. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine, peu soluble dans l'eau froide non entraînable par la vapeur d'eau.

Préparation de la méthylphénmorpholine. — La solution alcoolique de nitrophénacétol est additionnée d'acide chlorhydrique fumant et chauffée doucement au bain-marie ; on ajoute peu à peu de l'étain en tournure et continue à chauffer jusqu'à complète décoloration. On filtre alors, ajoute un excès d'alcali et entraîne la base par la vapeur d'eau. A côté d'une base liquide et très volatile, le distillat contient, en petite quantité, une autre base cristallisable, fondant à 106°.

Procédé de préparation d'un composé soluble à l'eau de caséine et d'un glycérophosphate. Dr Hubert Muller, à Brühl, près Cologne. — (Br. allemand, A., 5311. — 10 juillet 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un composé soluble à l'eau de caséïne et d'un glycérophosphate par union directe des constituants.

Description. — Dans une solution étendue de glycérophosphate de sodium, on met à macérer pendant une douzaine d'heures à 30-40° C. un excès de caséïne. On filtre pour séparer la caséïne non dissoute et évapore la liqueur à sec, de préférence dans le vide. On obtient le même produit soluble à l'eau en mélangeant le glycérophosphate sodique sec, avec la proportion de caséïne également sèche et pulvérisée qui peut être solubilisée par le glycérophosphate suivant les données de la préparation précédente.

Addition au brevet précédent. — (Br. allemand, A., 5417. — 29 septembre 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé de préparation de composés solubles de la caséïne avec les glycérophosphates, consistant à opérer l'union des constituants en présence d'alcool, d'éthers ou d'autres solvants indifférents analogues.

Description. — On empâte 10 kilogrammes de caséïne avec une quantité suffisante d'alcool à 90 $^0/_0$ et malaxe cette bouillie avec 650 centimètres cubes d'une solution concentrée (saturée ?) de glycérophosphate de sodium. Lorsqu'après quelques heures de brassage, éventuellement à tiède au bain-marie, on constate que toute la solution de glycérophosphate, qui occupait le fond du vase sous forme d'huile, a disparu, on jette sur filtre à succion, lave avec un peu d'alcool et sèche à basse température.

Procédé de préparation de p amidoantipyrine. Addition au brevet n° 72990. — « Farbwerke », Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, F., n° 8358. — 10 juin 1895. — 20 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'amidoantipyrine d'après les prevets 72824 et 92990, consistant à méthyler l'éther (1) p-acétamidophényl-3-méthylpyrazol-5-acétylcarbonique (au lieu du (1) p-acétamidophényl-3-méthyl-5-acétoxypyrazol), et à soumettre le produit à l'action des alcalis et des acides.

Description. — On chauffe pendant douze heures en autoclave, vers 100° C :

Ether acétylamidophénylpyrazolonéthylcarbonique. . .	50 parties
Iodure de méthyle	25 —
Benzine	100 —

Après refroidissement, on sépare l'iodométhylate formé, insoluble dans la benzine, et le dissout dans l'eau. En ajoutant un excès de lessive de soude caustique, on le transforme en p-acétylamidoantipyrine qu'on extrait au chloroforme. On purifie par cristallisation dans l'eau.

Procédé de préparation des dérivés hydroxylamines de la phorone. Chemische Fabrik auf Actien, anciennement E. Schering), à Berlin. — (Br. allemand, C., n° 7062. — 21 novembre 1896. — 27 décembre 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de dérivés de l'hydroxylamine et de la phorone, consistant à faire agir l'hydroxylamine libre sur la phorone, à chaud ou à froid ; on obtient, dans le premier cas, une base fondant à 105° ; dans le second cas, une base fondant à 110-111°.

2° Transformation de la base fusible à 110-111°, obtenue suivant le § 1 à froid, en dérivé fondant à 105° par ébullition de la première en liqueur alcoolique.

Description. — On mélange les dissolutions :

a) Chlorhydrate d'hydroxylamine .	56 grammes	*b)* Phorone	55 grammes
Eau	40 —	Alcool méthylique	80 —
Alcool méthylique	60 —		

et l'on ajoute doucement, à la liqueur bien refroidie, une lessive alcaline préparée avec :

Potasse caustique	40 grammes
Alcool méthylique	200 —

On laisse en contact pendant plusieurs jours, puis on traite par le gaz carbonique, sépare le carbonate alcalin et distille la liqueur sous pression réduite. Il reste une solution aqueuse épaisse que l'on agite avec un peu d'éther pour en éliminer des traces de phorone. On sature ensuite de carbonate de potasse et extrait l'huile déplacée par l'éther. Après distillation du solvant, on abandonne la base à elle-même. Elle se concrète à la longue et après expression et recristallisation dans l'éther de pétrole elle se présente en cristaux brillants, fondant à 110-111°, très solubles dans l'eau. Cette solution réduit à froid déjà la liqueur de Fehling. Traitée par l'amalgame de sodium, la base fondant à 110-111° donne la triacétonalalkaldiamine (?) fondant à 106°. Bouillie en liqueur alcoolique, elle se métamorphose en une base fondant à 105° C.

POUDRES. — EXPLOSIFS

Procédé de préparation d'explosifs à base de nitroglycérine. « Sprengstoff Actien Gesellschaft Carbonit », à Hambourg. — (Br. allemand S., 9664.)

Objet du brevet. — Explosifs à base de nitroglycérine et de nitrate partiellement remplacé par un chromate, bichromate ou permanganate alcalin.

Description. — En remplaçant, dans un explosif formé essentiellement de nitroglycérine, d'une substance absorbante et d'un nitrate, une partie de ce dernier constituant par un chromate, bichromate ou permanganate alcalin, on augmente sensiblement la puissance de l'explosif sans le rendre plus sensible aux agents atmosphériques. Comme exemple, le brevet indique la composition suivante :

Nitroglycérine	30	parties
Salpêtre du Chili (nitrate de sodium)	28,5	»
Sciure de bois, cellulose ou farine de céréales	36,5	»
Chromate, bichromate ou permanganate de potasse	5	»
	100,0	

Procédé de gélatinisation des corps nitrés. Addition à la demande de brevet B., 19126 (1). Dr M. Bielefeld, à Wittenberg. — (Br. allemand B., 20581. — 31 mars 1897. — 5 août 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé de la demande de brevet B., n° 19126, consistant à remplacer le chlorure de soufre S^2Cl^2 par du tétrachlorure de soufre SCl^4, du monochlorure ou de l'oxychlorure de soufre (?), des chlorures de sulfuryle ou de thyonyle, avec ou sans le concours d'un substratum absorbant comme la terre d'infusoires, la sciure de bois, etc., ou d'agents oxydants.

Description. — On mélange les corps nitrés tels que : nitroglycérine, nitromélasse, nitronaphtols, nitron aphtaline, nitrosucres, nitrotoluène, nitrophénol, nitrobenzène, nitrocellulose, soit individuellement, soit en mélanges, avec un corps gras, huile, résine, huile de résine, laques ou vernis, étend éventuellement avec un solvant, alcool, éther, acétone, etc., et ajoute le chlorure sulfuré. Ce dernier peut être employé en nature ou dilué dans un véhicule convenable comme le sulfure, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, etc.

Procédé de préparation d'un explosif à base de charbon et de chlorate de potasse. Arthur von Stubenrauch, à Strasbourg (Alsace). — (Br. allemand St., n° 4493, du 15 février 1896. — 22 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un explosif consistant à traiter le charbon, à l'issue de la calcination et encore chaud, par du goudron débarrassé de soufre et neutralisé, un hydrocarbure lourd, de la vaseline, paraffine ou autre analogue. On sèche le charbon imprégné de la sorte avant d'y mélanger le chlorate de potasse.

Description. — L'avantage d'une imprégnation des particules de charbon par un hydrocarbure résulte de ce que les angles vifs de ces particules qui peuvent provoquer par friction l'inflammation spontanée du mélange avec le chlorate, sont adoucis par l'enveloppe d'hydrocarbure. Après dessiccation, le charbon pulvérisé est mélangé à sec avec le chlorate.

Si l'on emploie du goudron, il convient de neutraliser par un traitement préalable à l'alcali caustique ou carbonaté tous les composants acides qu'il peut contenir.

On a obtenu de bons résultats avec un mélange de :

Chlorate de potasse	80 parties environ	Carbonate de chaux ou de magnésie	1/2 à 1 partie environ
Goudron	5 1/2 à 7 1/2 »		
Charbon	12 à 14 »		

On peut neutraliser le charbon imprégné en le faisant baigner durant quelques heures, après mouture, dans un bain légèrement alcalin. On le sèche ensuite et le broie à nouveau.

Explosif de sûreté pour les mines. « Westphalische-Anhalt Sprengstoff Actien Ges. » Wittenberg. — (Br. allemand W., 12084. — 8 août 1896. — 20 septembre 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un explosif de sûreté à base de nitrate d'ammoniaque, caractérisé par l'addition d'une petite proportion de salpêtre et de résine que l'on chauffe suivant les indications du brevet n° 82542 (2), jusqu'à tassement de la matière.

Description. — Les proportions suivantes fournissent un produit de bonne qualité :

Nitrate d'ammoniaque	100	parties
Nitrate de potasse	4,5	»
Résine	5,5	»
	110,0	»

On mélange les constituants suivant les prescriptions du brevet n° 82542.

Procédé de préparation de nitrocellulose. A. Liedbeck, à Stockholm. — (Br. allemand L., 11390. — 17 juin 1897. — 4 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir des celluloses nitrées homogènes, consistant à opérer la nitration en même temps que le broyage de la cellulose dans le Hollander.

Description. — On introduit d'abord dans le Hollander l'acide ou le mélange d'acides, met l'appareil en mouvement et ajoute peu à peu la cellulose en proportion correspondante à la dose d'acide employé. Lorsque le produit est arrivé à l'état de division voulu, on le passe dans une essoreuse pour enlever l'excès d'acide. On le lave ensuite jusqu'à parfaite neutralité.

(1) Brevets septembre 1897, p. 157.
(2) Demande W. 11031. *Monit. Scient.* 1896, p. 87.

Poudre sans fumée. R. Ch. Schupphaus, à Brooklyn. — (Br. allemand Sch., 11754. 15 juillet 1896. — 9 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de poudre sans fumée consistant à gélatiniser un mélange de cellulose polynitrée et d'une cellulose moins nitrée avec addition de comburants oxygénés, de composés solides retardant la combustion, et emploi de solvants volatils dissolvant les deux variétés de nitrocellulose employées.

Après gélatinisation, on chasse la plus grande partie du solvant de manière à obtenir une pâte susceptible d'être laminée et moulée dans des appareils chauds.

Description. — On mélange intimement les deux sortes de nitrocellulose et la nitroglycérine, s'il doit en entrer dans la composition. Pour certains usage, on ajoute un composé qui retarde la combustion, tels que la vaseline, la cire, une résine, une huile, du camphre. L'addition d'environ 1 $^0/_0$ d'urée peut être utile pour neutraliser l'acidité provenant d'un commencement de décomposition éventuelle.

On ajoute une quantité convenable d'acétone et quelque peu d'une solution d'urée dans le méthylène et malaxe le tout à tiède. Lorsqu'une partie du solvant est évaporée et que la masse a pris une consistance convenable, on la passe entre les cylindres de laminoirs chauffés, jusqu'à ce qu'elle soit assez ferme pour être moulée sous pression à chaud.

Poudre pour armes à feu, à base de nitrocelluloses. G. G. André, à Glenglean Sandbank, près Greenock (Écosse). — (Br. américain, n° 576532, du 9 février 1897 (*Chem. Ztg*).

Comme le précédent, ce brevet comporte l'emploi de cellulose à deux degrés de nitration ou plus. Comme base on emploie un mélange de :

Trinitrocellulose	2 parties
Dinitrocellulose	1 »

On le gélatinise avec des proportions de nitroglycérine variables suivant l'effet à obtenir, avec le concours d'un solvant, si cela est nécessaire.

Les produits ont la consistance et la souplesse du cuir : ils sont diaphanes, presque transparents, et ne laissent pas ressuinter de nitroglycérine.

Explosifs de sûreté. W. J. Orsman, à Gathurst (Lancashire). - (Br. anglais, n° 22698, du 27 novembre 1895.)

On obtient des explosifs de sûreté en mélangeant en proportions diverses, suivant les propriétés cherchées, un hydrocarbure polychloré avec un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures nitrés et du nitrate alcalin ou ammoniacal.

Nouveaux mélanges explosifs. W. Greaves et E. M. Hann, à Aberaman, près Aberdare (Glamorganshire). — (Br. anglais, 24847, du 27 décembre 1895.)

En mélangeant à un explosif à base de nitroglycérine de la classe des dynamites une certaine proportion d'un oxalate, notamment de l'oxalate d'ammoniaque, on diminue beaucoup les risques d'explosion spontanée et obtient un explosif sans flamme dont l'emploi est sans danger dans les mines grisouteuses.

Explosifs à base de nitrocellulose. Theodorovic, à Vienne. — (Br. anglais, n° 949, du 14 janvier 1896.)

Du coton poudre ou d'autres variétés de cellulose en poudre fine, un nitrate et éventuellement un hydrocarbure ou un hydrocarbure nitré, sont mélangés intimement et empâtés avec de l'acétate d'amyle, additionné ou non d'acétone. Lorsque la gélatinisation est à point voulu, on forme la pâte, dans les machines connues, en fils, tubes, plaques, etc. Pour la débarrasser de l'éther amylique, on la lave à l'alcool éthylique ou méthylique et sèche à basse température dans des étuves à vide.

Nouveaux mélanges explosifs. W. Greaves et E. M. Hann, à Aberaman, près Aberdare (Clamorganshire). — (Br. anglais, n° 6937, du 30 mars 1896.)

Pour augmenter l'inertie au choc des explosifs de la classe des dynamites, on y mélange soit isolément, soit avec une petite quantité d'un oxalate (voir le brevet précédent des mêmes auteurs), une certaine proportion d'acide borique ou de borax.

Procédé de préparation de poudre pour armes à feu, C. W. Volney, à New-York. — (Br. américain, n° 592485. — 26 octobre 1897.)

Une poudre formée de trinitrocellulose agglomérée et grenée par des procédés connus est traitée par un réducteur dans des conditions telles que la réduction ne s'effectue qu'à la surface du grain. On obtient ainsi une poudre dont le grain est constitué par un noyau de trinitrocellulose entouré d'une enveloppe de dinitrocellulose. Comme réducteur on emploie des solutions de sulfites, sulfures alcalins ou autres analogues.

Nouvelle composition explosive, H. Boyd, à Birmingham — (Br. anglais, n° 10403 du 15 mai 1896.)

Voici la recette du nouvel (?) explosif :

Nitrate de potassium	7 parties	Nitrate de baryum	2 parties
Soufre en canons pulvérisé	3 —	Acide picrique	1 —
Ocre, oxyde de fer ou chaux pulvérisé	2 —	Poussier de laine (tontisse)	1 —

Poudre brûlant sans odeur, F. A. Halsey et W. Ch. Savage, à San Rafael (États-Unis). — (Br. allemand, H., n° 17839. — 6 octobre 1896. — 1er novembre 1897.)

Objet du brevet. — Poudre sans odeur à base de bichromate de potassium et de picrate d'ammonium avec addition de permanganate de potassium ou de sodium ou d'un pertungstate et, éventuellement, d'un nitrate alcalino-terreux.

Description. — Les mélanges suivants répondent aux différentes conditions que l'on peut exiger des poudres de cette nature, suivant les usages ou les armes auxquelles on les destine.

	Pour carabines	Pour fusils de chasse		Pour armes de guerre
Picrate d'ammonium	68 %	73 %	Picrate d'ammonium	50 %
Bichromate de potassium	25 »	20 »	Bichromate de potassium	20 »
Permanganate de potassium	7 »	7 »	Permanganate de potassium	7 »
			Nitrate de strontium	23 »

Le permanganate de potassium est remplaçable par un pertungstate ou par du permanganate de sodium.

On opère ces mélanges de la manière suivante : au picrate d'ammonium pulvérisé séparément on ajoute successivement le bichromate dissout dans l'eau chaude, puis la solution du permanganate, en opérant lentement et à la température ordinaire pour ce dernier. On délaie dans la bouillie obtenue le nitrate de strontium, malaxe soigneusement le tout pour former une pâte plastique que l'on sèche à basse température, divise et grène par les procédés connus.

Explosifs préparés avec la mélasse. Dr G. Regensburger, à Cologne. — (Br. allemand, R., n° 11323. — 16 juillet 1897. — 20 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparatiou d'explosifs au moyen de mélasse directe ou désucrée, caractérisé par l'addition d'une certaine proportion d'huile animale ou minérale avant la nitration.

Description. — La mélasse doit être débarrassée d'abord des substances facilement oxydables qu'elle contient.On atteint ce résultat par un traitement à l'eau oxygénée ou par un peroxyde,peroxyde de sodium ou de baryum, par exemple. On abandonne pendant quelques heures à la température ordinaire la mélasse diluée d'eau oxygénée ; ou bien l'on dilue avec de l'eau et traite à chaud par le peroxyde de baryum. Lorsque le dégagement de gaz a cessé, on concentre de nouveau la mélasse et y ajoute de 20 à 25 % d'une huile minérale ou animale, de préférence de l'huile d'os épurée. On continue à chauffer en malaxant la masse, pour en expulser toute l'eau. Lorsque la densité chaude atteint 40 — 42° B., on laisse refroidir en continuant à remuer. Vers la fin, on projette dans l'émulsion quelques gouttes d'éther ordinaire afin de la maintenir assez fluide et de compléter le mélange intime de la mélasse avec l'huile. à la nitration dans les conditions ordinaires déjà appliquées pour la fabrication des nitromélasses et nitrodérivés analogues.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Traitement préalable et épilage des peaux destinées au tannage. J. W. Peirson et F. A. T. Moore, à Philadelphie. — (Br. anglais, n° 3715, du 18 février 1896.)

On traite les peaux gonflées par une solution de sulfure de sodium dans un tambour tournant. La combinaison du frottement, des chocs mécaniques et de l'agent chimique assure un rapide et complet épilage. On procède aux opérations suivantes, travail de rivière, tannage, etc., suivant les méthodes habituelles.

Procédé de teinture des cuirs. W. M. Norris, à Princeton (États-Unis). — (Brevet américain, n° 588000, du 10 août 1897.)

Ce procédé a pour objet de préparer les cuirs chromés pour la teinture. On les baigne d'abord pendant quelque temps dans un bain de ferrocyanure de potassium, ensuite dans une solution de permanganate. On enlève l'oxyde de manganèse déposé par immersion dans une solution de bisulfite, et lave à fond. La peau est alors prête pour être teinte avec une couleur d'aniline ou un pigment naturel ou artificiel quelconque.

Procédé pour mégisser les peaux. W. M. Norris, à Princeton (États-Unis). — (Br. américain, n° 588874, du 24 août 1897 (*Chem. Ztg*).

Les peaux gonflées et préparées comme d'habitude sont immergées d'abord dans un bain de bichromate de potasse ou d'un autre sel analogue. On les traite ensuite par une solution d'hyposulfite (thiosulfate) de sodium, additionnée d'un acide et de zinc métallique (?)

Procédé de tannage rapide. J. G. N. Buschendorff, à Sundbyberg (Suède). — (Br. suédois, n° 8071, du 6 novembre 1896 (*ibid.*)

Pour activer le tannage par traitement au moyen d'extraits tanniques concentrés, on pense hâter la pénétration de l'acide tannique dans l'épaisseur de la peau, par l'agitation ; d'où les tambours tournants, les foulons et autres appareils analogues préconisés par divers inventeurs. D'après le présent brevet, il convient, au contraire, de laisser les peaux, soumises à l'action des extraits concentrés de tannin, absolument immobiles pour éviter que le côté fleur durcisse et par suite gerce et se fendille rapidement.

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé de revivification du noir animal épuisé des fabriques de sucre. J. Lux, à Vienne. — (Brevet allemand, n° 92922, du 11 septembre 1894.)

On expose le charbon à revivifier dans un tambour tournant, à l'action d'un courant d'air réglé et d'une température constante, telle que les substances organiques absorbées par le noir animal soient brûlées sans que le charbon du noir lui-même prenne feu. La plupart des substances étrangères, en effet sont déjà détruits entre 150 et 200°, au plus vers 225°.Si la proportion d'air est insuffisante, il faut chauffer plus haut, vers 300°. Si les conditions du grillage sont convenablement ménagées, la combustion n'atteint pas le charbon du noir. Celui-ci, en effet, ne commence à brûler que vers 275-350° C., suivant la proportion d'air en présence.

L'appareil se compose d'un cylindre tournant et d'une hélice qui pousse le charbon d'une extrémité à l'autre, en sens inverse d'un lent courant d'air.

Procédé de préparation d'une matière agglutinante au moyen des pulpes de betteraves épuisées. Dr G. Eichelbaum, à Kœnigsberg. — (Br. allemand, E., n° 5275. — 27 février 1897. — 14 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une substance agglutinante au moyen de la pulpe de betteraves consistant à transformer l'acide métapectique insoluble que contient la pulpe épuisée en acide arabique soluble par l'action de solutions de bisulfites alcalins ou alcalino-terreux, ou d'acide sulfureux, à chaud, sans pression.

Description. — On couvre 1 kilogramme de pulpe desséchée avec 4 litres d'acide sulfureux aqueux à 35 grammes SO^2 par litre. On chauffe en autoclaves revêtus de plomb pendant trois à quatre heures à 85° C. On ouvre alors un robinet pratiqué dans le couvercle de l'autoclave ; la plus grande partie de l'acide sulfureux distille et peut être recueilli pour une nouvelle opération. La masse pâteuse refroidie est exprimée, lavée à l'eau chaude et exprimée à nouveau. On réunit toutes les liqueurs, détermine leur teneur en acide sulfureux et neutralise cet acide au moyen de craie. On ajoute un petit excès de ce réactif jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne provoque plus de dégagement gazeux (20-25 grammes de craie). On décante alors, filtre et évapore dans le vide.

Procédé pour extraire les benzols légers mélangés à des hydrocarbures lourds. Dr Heinrich Hirzel, à Leipzig-Plagwitz. — (Br. allemand, H., n° 18131. — 21 décembre 1896. — 6 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Les benzols lourds employés pour absorber la benzine des gaz d'éclairage, gaz de fours à coke ou autres analogues mélangés, par conséquent, d'une proportion variable de benzols légers, sont rectifiés dans un appareil distillatoire à colonnes dont les éléments creux sont maintenus par la vapeur sous pression à une température de 108 — 115°. L'hydrocarbure à rectifier arrive au haut de la colonne et descend d'un plateau à l'autre tandis qu'un léger courant de vapeur d'eau circule en sens inverse dans l'appareil, entrainant les produits légers. On arrive ainsi à une séparation nette de benzols légers contenant peu de produits lourds et d'hydrocarbures lourds n'ayant subi aucune altération profonde, parce qu'ils restent exposés peu de temps à l'action de la chaleur, d'ailleurs très ménagée.

Procédé d'épuration des petites eaux et des mélasses des fabriques de sucre de betteraves, sucre de canne ou autres analogues. Ernst Anders, à Magdebourg. — (Br. allemand, A., n° 5084. — 19 janvier 1897. — 13 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des petites eaux et mélasses des sucreries, sucrateries et autres usines analogues, consistant à isoler les alcalis des eaux ou mélasses concentrées et additionnées d'alcool, sous forme de sulfates par addition de la dose nécessaire d'acide sulfurique. Les acides organiques mis en liberté sont à leur tour insolubilisés après séparation des sulfates par addition d'une proportion équivalente d'oxyde, carbonate ou saccharate de plomb.

Description. — Après séparation des sulfates alcalins peu solubles dans la liqueur alcoolique, on incorpore à froid de 8 à 10 parties d'oxyde de plomb (pour 100 parties de mélasse traitée), suivant la teneur de la liqueur en acides organiques. Une grande partie du non-sucre organique passe à l'état de sel de plomb insoluble. On filtre et passe la liqueur à l'alambic pour en extraire l'alcool.

Pour récupérer le reste du plomb dissous, on peut employer l'un des procédés connus, ou mieux suivre la méthode combinée suivante. On traite la liqueur à chaud par du charbon très divisé. Le meilleur et le plus absorbant est l'anthracite en poudre, traité par l'acide chlorhydrique et séché vers 80° C. On en emploie de 10 à 15 $^0/_0$ du poids de la mélasse primitive. La chaleur retient environ la moitié du plomb resté dissous. On insolubilise le reste sous forme de sulfate, en ménageant l'addition de l'acide sulfurique pour laisser encore un peu de plomb en solution, et l'on déplace ce dernier par addition de chaux et carbonatation.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé de préparation de phosphate soluble. J. E. Stead, à Middlesborough.— (Br. américain, 589197, du 31 août 1897.)

On calcine du phosphate naturel insoluble avec des proportions de chaux et de silice (ou de matériaux calcaires ou siliceux) et éventuellement de charbon, telles qu'il y ait en présence environ 300 parties de phosphate tribasique de chaux et 58 à 116 parties de silicate monocalcique. Il se produit dans ces circonstances des silicophosphates de calcium, et il est facile d'isoler de la masse un sel double du type : $Ca^5P^2SiO^{12}$. Ce sel est soluble dans les agents des terres arables et constitue un excellent engrais phosphaté.

Procédé de pulvérisation des superphosphates. « Chemische Fabrik Act. Ges. » anciennement Schaaff et Cie, à Breslau. — (Br. allemand C., 6689. — 15 février 1897. — 6 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour réduire les superphosphates en poudre fine, consistant à passer la masse chaude, immédiatement au sortir des chambres d'attaque, dans des appareils analogues aux râpes à betteraves et à étendre le produit ainsi divisé en couche mince sur une aire où il se refroidit et se résout de lui-même en une poudre ténue.

Description. — En divisant le produit encore chaud, au sortir des chambres d'attaque, et l'étendant sur une grande surface, on favorise l'évaporation de l'eau qu'il contient. Le produit se réduit spontanément en poudre au bout de peu de temps.

Procédé de préparation et de conservation des superphosphates. F. M. Mooney et A. Dikson, à Dublin. — (Br. anglais, n° 9789, du 8 mai 1896.)

Les phosphates tribasiques naturels sont attaqués par l'acide sulfurique, suivant la méthode habituelle ; mais, au lieu de les étendre ou de les abandonner au refroidissement, on les reçoit, avant que la réaction soit achevée, alors qu'ils sont encore liquides, dans les fûts où ils doivent être conservés et expédiés. La réaction se poursuit dans ces vaisseaux avec dégagement de chaleur et vaporisation d'une partie de l'eau.

VERNIS. — CIRES. — CAOUTCHOUC

Procédé de préparation de vernis, C. W. Jurany à Vienne. — (Br. anglais n° 23202 du 4 décembre 1895.)

Le blanc minéral à base de sulfure de zinc connu sous le nom de lithopone (mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum) est empâté avec une quantité suffisante d'alcool et teinté par une couleur d'aniline. La bouillie obtenue est incorporée à du vernis à l'alcool, à l'essence ou à l'huile jusqu'à consistance et coloration convenables.

Vernis pour rendre ignifuges les étoffes, tentures, décors de théâtre, etc., Th. Gill à Varsovie. — (Privilège russe, n° 119 du 30 juin 1896.)

On mélange, suivant les procédés usités pour la préparation des vernis :

Graphite pulvérisé	100 parties	Ocre	10 parties
Sulfate de baryte	80 —	Phosphate d'ammonium	20 —
Potasse (carbonatée)	80 —		

On dissout d'autre part 10 parties de colophane dans 20 parties d'alcool et incorpore le tout dans 250 parties de silicate de soude à 39° B. La composition s'étend au pinceau.

Procédé de préparation d'un vernis pour l'impression avec métal, bronze ou laiton en feuilles, M. Hinzelmann, à Munich. — (Br. allemand, II., n° 12235. — 22 janvier 1897. — 21 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à malaxer de l'huile de lin avec du blanc de zinc, ajouter du vernis à dorer, de la cire jaune, de l'asphalte et de la térébenthine, cuire la préparation et enflammer le mélange.

Description. — On broie à la molette :

Blanc de zinc	9 grammes
Huile de lin	22 —

et ajoute successivement :

Mixtion clarifiée	5 grammes	Asphalte	2 1/2 gr.
Cire d'abeilles jaune	3 —	Térébenthine de Venise	3 grammes

On chauffe la masse jusqu'à consistance convenable pour l'emploi. La mixtion clarifiée qui figure dans cette recette est une composition à base de ligroïne, térébenthine, sulfure ou oxysulfure (?) de carbone, fabriquée par Lefranc et Cie à Paris.

On imprime avec cette composition sur bois, marbre, verre ou tout autre support approprié, applique le métal en feuille et le fixe par pression. La feuille n'adhère qu'aux points imprimés.

Procédé de préparation de produits analogues au celluloïde, W. F. Reid, à Fieldside-Addlestone (Surrey) et C. J. V. Earle, à Londres. — (Br. allemand, R., 11187. — 27 novembre 1895. — 14 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de compositions analogues au celluloïde consistant à mélanger la nitrocellulose, éventuellement dissoute ou gélatinisée avec des huiles contenant des nitrodérivés de la linoléïne ou de la ricinoléïne.

Description. — Certaines modifications de la nitrocellulose se dissolvent en totalité dans les nitrodérivés des huiles de lin ou de ricin. On opère le mélange à des températures voisines de 100° dans des malaxeurs ou entre des cylindres chauffés. Avec 1 partie d'huile nitrée et 9 parties de nitrocellulose, le produit offre, après refroidissement, la consistance de l'ébonite ou vulcanite. Avec le double d'huile nitrée, on a des masses plastiques analogues aux compositions de gélatine glycérinée qui servent à garnir les rouleaux d'imprimerie.

PHOTOGRAPHIE

Procédé de préparation de dissolutions de coton collodion, Théodore Schlumberger à Mulhouse (Alsace). — (Br. allemand 93009 du 19 novembre 1895.)

Le solvant employé est l'alcool éthylique qui peut être plus ou moins étendu d'eau et auquel on ajoute des substances solubles dans l'alcool et qui jouissent de la propriété de favoriser la dissolution du coton nitrique. Tels sont certains chlorures, acétates ou lactates, notamment le sel ammoniac, les chlorures de calcium, de magnésium, d'aluminium, de zinc, le lactate de sodium, les acétates de sodium, potassium ou ammonium.

Il est avantageux d'imprégner au préalable le coton collodion avec une dissolution aqueuse du sel employé et de reprendre ensuite par l'alcool.

Procédé de préparation de plaques ou feuilles de gélatine, insolubles ou peu solubles dans l'eau chaude, Chemische Fabrik auf Actien anciennement E. Schering à Berlin. — (Br. allemand R., 9023. — 11 novembre 1893. — 15 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet n° 91505 (*Monit. Scient.*, 1896, p. 183 des brevets), pour la préparation de plaques ou feuilles de gélatine insolubles ou peu solubles dans l'eau chaude, consistant, au lieu de soumettre à l'action de l'aldéhyde formique en solution ou en vapeurs, les plaques, feuilles, pellicules, etc., de gélatine préalablement formées, à ajouter l'aldéhyde formique à la solution de gélatine avec laquelle on manufacture ensuite les dites plaques, feuilles ou pellicules.

Description. — On ajoute à la solution chaude de gélatine, au moment de la couler sur les surfaces ou dans les moules où elle doit se concréter, une quantité de solution de formaldéhyde telle que la solution reste encore suffisamment fluide. On obtient ce résultat avec les proportions :

Gélatine	80 grammes
Eau	200 —
Aldéhyde formique à 40 °/₀	0,5 cc.

Il est bon d'étendre l'aldéhyde avec un peu de glycérine.

Procédé de fabrication de photographies colorées, Dr Gust. Selle à Brandenbourg. — (Br. allemand S., n° 9215. — 25 mai 1895. — 2 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir des photographies colorées par superposition de trois images monochromatiques obtenues sur des pellicules de gélatine chromée recouvrant de minces couches de collodion.

Description. — 1°) On prend, suivant les procédés connus, trois négatifs, l'un derrière un écran rouge, l'autre vert, le troisième bleu foncé.

2°) De chacun de ces négatifs on tire un positif que l'on colore en la nuance complémentaire de celle de l'écran employé pour le négatif correspondant.

Pour obtenir un pareil positif complémentaire on encadre une plaque de verre avec un filet de gélatine, étend dans la cuvette ainsi formée une mince couche de collodion que l'on recouvre ensuite de gélatine chromée (bichromatée ?). Lorsque la plaque ainsi préparée est sèche, on l'expose derrière un négatif, par exemple le négatif de l'écran rouge. On lave à l'eau froide et teint dans un bain de bleu de méthylène. Lorsque l'image bleue est convenablement développée, on sèche la plaque et la recouvre d'une pellicule de collodion.

On teint de même le positif correspondant au négatif à écran vert avec de la fuschine par exemple, et le positif correspondant à l'écran bleu foncé avec de l'hélianthine.

Les trois positifs sont superposés de la manière suivante :

On découpe les bords de l'image rose n° 2, presse à la surface un papier à report, relève la pellicule de collodion qui enlève l'image et la reporte sur le positif n° 1 (bleu) préalablement recouvert d'une couche de gélatine comme adhésif. On superpose exactement les deux images et enlève le papier. On reporte de même l'ensemble des positifs 1 et 2 sur le positif 3 et finalement réunit les trois pellicules sur du papier, du verre dépoli, etc.

Procédé de préparation de papiers gélatinés au sel haloïde d'argent à surface mate, Neue photographische Gesellschaft à Berlin-Steglitz. — (Br. allemand N., 4047. — 7 avril 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de papiers gélatinés sensibilisés par un sel haloïde d'argent à surface mate, consistant à ajouter à l'émulsion une certaine quantité d'une graisse végétale ou animale, sans action sur les sels d'argent, à l'état de fine division.

Description. Exemple. — A 100 centimètres cubes d'émulsion de gélatino-bromure fondue on ajoute environ 14 centimètres cubes d'une émulsion d'huile de ricin obtenue, suivant les procédés usuels, en agitant 45 grammes d'huile de ricin avec 150 centimètres cubes d'une solution convenablement concentrée de gomme arabique.

Le papier obtenu avec cette émulsion se distingue, par le mat de sa surface, du papier enduit avec la gélatino-bromure ordinaire.

TEINTURE. — IMPRESSION. — APPRET

Procédé pour teindre et merceriser simultanément le coton, Farbenfabriken anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand F., n° 9570. — 19 décembre 1896. — 30 mars 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir des nuances solides, avec ou sans modification de l'éclat de la fibre, consistant à merceriser le coton, soit sous tension comme dans le procédé du brevet n° 85564, soit en l'absence de tension, dans des lessives alcalines caustiques contenant des matières colorantes comme le *cachou de Laval*, le *noir Vidal*, le *noir solide*, le *verde italiano* ou autres analogues.

Description. — Dans un bain monté avec 50 kilogrammes de brun-noir dit *Katigenbraunschwarz* dissous dans un peu d'eau bouillante, 500 litres d'eau et environ 10 kilogrammes de soude caustique solide, on entre à froid 50 kilogrammes de coton en flotte, écheveaux, tissu, etc., libre ou tendu, préalablement bien mouillé. La partie reste dans le bain durant 6 à 10 heures ; on la travaille de temps à autre, en ayant soin qu'elle demeure toujours complètement immergée. On tord ensuite, lave, essore et sèche comme à l'habitude.

Procédé de mercerisation des tissus de coton ou de lin, Joseph Weiss à Heidenheim s/Brenz. (Br. américain 586750 du 20 juillet 1897.)

On obtient des effets de crépage nouveaux sur tissus de coton ou de lin, lorsqu'on imprime les tissus aussitôt après le traitement par la soude caustique, avec des sels ou acides en solutions convenablement épaissies.

Les acides qu'on peut employer à cet effet sont les acides acétique, tartrique, citrique ; comme sels on fait usage de sulfate d'alumine, de chlorure de magnésium, sel d'étain, chlorure d'étain, de fer, acétates d'alumine, de chrome, de zinc, nitrate de plomb, etc. Ces acides ou sels neutralisent l'alcali et l'empêchent d'agir sur la fibre végétale lorsque leur application suit immédiatement l'imprégnation par la lessive caustique. Certains des sels indiqués laissent sur la fibre de l'oxyde que l'on peut utiliser comme mordant pour obtenir ensuite, en teinture, les effets les plus variés.

Procédé de teinture en bleu solide économisant l'indigo, E. Cabiati à Milan. — (Privilège autrichien du 2 juin 1896.)

Le tissu à teindre en bleu cuvé est, avant ou après son passage à la cuve, imprimé sur une ou sur ses deux faces en un dessin formé de petits éléments très rapprochés, points, réseau en lignes droites, courbes, etc., au moyen d'une couleur bleue ou noire, moins cher que l'indigo, mais au moins aussi solide. Les lignes ou points alternés d'indigo et de couleur imprimée étant assez rapprochés pour que leur effet se confonde pour l'œil en une impression uniforme, on obtient des teintures qui offrent à un haut degré l'apparence caractéristique bleue, à reflet métallique des bleus cuvés, en économisant une

quantité assez importante de l'indigo qu'il faudrait employer pour donner la même sensation colorée qu'avec l'indigo seul.

Le procédé peut également être appliqué aux articles d'impression.

Procédé de teinture augmentant la solidité des nuances obtenues avec des matières colorantes données, V. G. Bloede à Baltimore. — (Br. américain, n° 583298 du 25 mai 1897.)

On teint la fibre en écheveaux ou tissu dans un bain contenant, outre la matière colorante, de l'amidon et un sel dont la base puisse insolubiliser l'amidon lorsqu'elle est mise en liberté par un alcali. Tels sont, par exemple, les sels de fer, plomb, calcium, baryum, etc. En ajoutant ensuite un alcali, on déplace les oxydes correspondants, qui se fixent avec l'amidon dans la fibre et augmentent ainsi la solibité des nuances obtenues.

Procédé pour stabiliser les diazodérivés employés en teinture ou impression, Kinzlberger et Cie à Prague. — (Br. allemand 93109 du 8 mai 1896.)

Les diazodérivés du p-p-diamido-azobenzène, du triamido-azobenzène (p-amidochrysoïdine) et de leurs homologues acquièrent une stabilité relative lorsqu'on les transforme en oxalates. Cette propriété de l'acide oxalique n'avait pas été observée jusqu'ici. Elle rend de précieux services dans la teinture ou l'impression avec les diazodérivés, notamment ceux que nous venons de citer. Il est indifférent que la transformation de ces diazodérivés en oxalates ait lieu à tel ou tel moment dans le cours des opérations. Les préparations pour teinture par imprégnation ou pour impression, dans lesquelles les diazodérivés ont été stabilisés par transformation en oxalates n'éprouvent presque aucune altération après une douzaine d'heures de séjour dans l'atelier.

Procédé pour fixer les mordants métalliques sur les fibres ou autres supports, A. Ashworth « Fernhill Chemical Works » à Bury (Angleterre). — (Br. anglais 4890 du 4 mars 1896.)

Le procédé repose sur les principes suivants : Combinaison de deux sels dont l'un ou tous deux peuvent fonctionner comme mordants, c'est-à-dire abandonner à la fibre un oxyde métallique. Dans le premier cas, l'un des deux sels seulement contient un oxyde-mordant ; il convient que cet oxyde soit uni à un acide plus énergique que celui du second sel qui, de plus, doit être volatil. Si les sels peuvent tous deux mordancer, il faut encore qu'ils puissent agir l'un avec l'autre par double décomposition, et que l'un au moins contienne un acide volatil.

Ainsi l'on mordancera avec les couples :

Bisulfite de fer et bichromate de sodium,
Acétate d'alumine et perchlorure de fer,
Chlorure d'aluminium et bisulfite de sodium,
Chlorure de zinc et bisulfite d'aluminium, etc., etc.

On imprègne le tissu avec la solution mixte et expose dans un séchoir à chaud. On lave ensuite à l'eau très chaude, 90-95°, et sèche à nouveau. Ce procédé permet dans la majeure partie des cas d'éviter le vaporisage.

Emploi de phénols, amines ou hydrocarbures aromatiques dans la teinture et l'impression des fibres végétales, comme substitut total ou partiel du savon et comme remplaçant ou adjuvant des mordants gras dans la préparation des fibres pour la teinture en rouge turc. Neue Augsburger Kattunfabrik à Augsbourg. — (Brevet russe du 11 février 1897.) (*Chem. Ztg.*)

Le phénol ou le crésol peuvent remplacer dans le savonnage des tissus un poids bien plus fort de savon. Ainsi, l'on a reconnu qu'une solution de 1 kilogramme de phénol brut dans 4000 litres d'eau lave plus efficacement la fibre que 16 kilogrammes de savon dissous dans la même quantité d'eau. (Cela peu dépendre de la crudité de l'eau employée.) Les blancs des tissus imprimés apparaissent beaucoup plus purs, même lorsqu'ils ont été jaunies par un apprêt gras, et les couleurs ne sont en aucune façon dégradées. C'est là un grand avantage, très marqué surtout avec les impressions sur tissus préparés à l'huile tournante, que l'on n'arrive à blanchir qu'avec des savonnages répétés et même des traitements au chlore, qui altèrent la couleur et affaiblissent la fibre. Dans les cas même où un chlorage est indispensable, on reconnaît que les couleurs lavées au phénol résistent mieux à cet agent que lorsqu'elles sont savonnées. Enfin l'on peut laver en bain phéniqué chaud sans risquer des coulages.

En ajoutant du phénol aux mordants gras pour rouge turc, on obtient, dans la teinture en alizarine, de bons résultats. Le jaunissement des blancs est peu prononcé.

Dans la demande de brevet allemand (N., n° 3957. — 9 janvier 1897. — 26 août 1897), les proportions suivantes sont indiquées pour le savonnage en pièces dans la machine à laver continue :

Premier compartiment : 5 grammes de sel d'antimoine et 10 grammes de craie par litre.
Deuxième et troisième compartiments : Eau pure.
Quatrième compartiment : Phénol brut 1 kilogramme, eau 4 000 litres, rechargement continu.
Cinquième compartiment : Eau pure.
Sixième compartiment : Phénol et eau connue au n° 4.
Septième et huitième compartiments : Eau pure.

S'il est nécessaire on passe ensuite le tissu en chlorure de chaux : 1 litre de chlorure à 5° Bé pour 80 litres d'eau.

Procédé de préparation d'un produit utilisable pour l'ensimage de la laine et pour le mordançage des tissus, Klug et Wolff à Debritz. — (Br. allemand St., n° 4591. — 20 mai 1896. — 28 août 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un produit pour l'ensimage de la laine, le mordançage ou le foulage des draps, etc., consistant à traiter un mélange d'acide gras et d'acide gras sulfoconjugué (huile ou mordant acide pour rouge turc) par une quantité d'alcali suffisante pour saturer tout l'acide sulfoconjugué, mais non la totalité de l'acide gras.

Description. — En ajoutant à un mélange d'acide sulforicinique et d'acide oléïque une proportion d'alcali caustique suffisante pour salifier le premier acide, on obtient une solution limpide d'acide oléïque libre dans le sulforicinate alcalin. On emploie par exemple :

Acide sulforicinique.	100 kilogrammes
Acide oléïque (de l'huile d'olives)	30 à 50 —

Et l'on ajoute de la lessive de soude, de potasse ou d'ammoniaque caustique moyennement concentrée jusqu'à ce que l'on obtienne par agitation une liqueur limpide.

BREVETS DIVERS

Désinfection et conservation de substances putrescibles au moyen de sels de lanthane, didyme, yttrium, erbium et ytterbium, Dr G. P. Drossbach à Deuben-Dresde. — (Br. allemand D., n° 7854. — 19 novembre 1896. — 14 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de désinfection et de conservation des substances putrescibles consistant à traiter celles-ci par des solutions des sels indiqués au titre du brevet ; la concentration peut varier de 1 : 500 à 1 : 1000 suivant l'effet antiseptique et germicide à obtenir.

Description. — Les sels des terres rares jouissent de propriétés tannantes analogues à celles des sels d'alumine et forment avec les substances organiques les albuminoïdes et composés analogues à la gélatine, des composés insolubles ou peu solubles. Leur action est presque aussi énergique que celle du sublimé dont ils n'ont pas la toxicité.

Procédé pour obtenir du charbon sous forme de flocons. S. Cabot à Brooklyn. — (Br. américain 581391 du 27 avril 1897.)

En traitant par un acide minéral ou par un sel acide les résidus charbonneux de la fabrication des ferrocyanures, on obtient des précipités floconneux mixtes de charbon et de bleu de Prusse. Ces produits sont applicables à la préparation de laques, vernis, etc.

Teintures pour les cheveux à base de p-amipodiphénylamine. E. Erdmann à Halle s/S. — (Br. allemand 92006 du 28 octobre 1896.)

La p-amidophénylamine, base inoffensive, se coloro, sous l'action des oxydants, en nuances brunes. On l'emploie pour la préparation de teintures pour les cheveux, isolément on en mélange avec d'autres substances analogues oxydables en pigments bruns comme le p-amidophénol ou le méta-amidophénol. Comme oxydant, on peut faire usage, pour les cheveux et la barbe, d'eau oxygénée. Si le produit est employé pour teindre ou remonter en couleur les pelleteries, on peut appliquer ensuite un agent oxydant quelconque comme les sels ferriques, le permanganate, l'acide chromique ou les chromates, les chlorates, hypochlorites, le peroxyde de sodium, le chlore, etc. On a déjà proposé des mélanges analogues de bases organiques oxydables (classe des révélateurs photographiques) avec l'emploi d'oxydants également organiques comme la quinone et ses analogues.

On obtient un bon résultat en mouillant les cheveux avec une solution aqueuse à 3 °/₀ de p-amidodiphénylamine et 3 °/₀ d'eau oxygénée ; la couleur se développe à l'air.

Masse inflammable pour allumettes, G. Schwiening à Bettenhausen près Cassel. — (Br. allemand 6052 du 18 mars 1896.)

La composition contient, en proportions variables, les substances suivantes : chlorate de potasse, plombates de calcium, baryum ou strontium et phosphore. Eventuellement elle peut contenir encore du soufre, du verre pilé, de la gomme comme liant et une substance colorante comme la terre de Sienne ou autres analogues.

Procédé de fabrication au moyen de bougies contenant des composés chlorés ou bromés, A. Weinberg. — (Privilège russe, n° 95 du 25 mars 1897.)

On fabrique des bougies à base de paraffine, stéarine, cire ou cérésine suivant les procédés ordinaires, et l'on dissout dans la masse, avant la mise en forme, une certaine proportion de pentachlorphénol ou de pentabromphénol (environ 5-6 °/₀.)

En brûlant, ces substances se décomposent avec mise en liberté de chlore ou de brome.

MÉTALLURGIE. — METAUX

Procédé de grillage des minerais des métaux nobles et autres, J. Campbell à Randwick et Th. C. Kerry à Londres. — (Br. allemand, C., n° 6602. — 1er février 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de grillage des minerais des métaux nobles ou autres minerais peu fusibles, consistant à soumettre ceux-ci, dans une cornue ou sur la sole d'un four, à l'action de la flamme du gaz d'eau circulant dans l'appareil.

Description. — L'appareil construit pour l'application de ce système de grillage se compose d'une série de cornues de grillage closes, reliées à autant de cornues génératrices de gaz d'eau. Les premières, les cornues à minerai, sont sériées les unes à la suite des autres de manière à ce que le contenu de l'une puisse facilement être passé dans la suivante et traverser toute la série des cornues de grillage avant d'être extrait.

Les cornues génératrices de gaz d'eau communiquent avec la partie supérieure des cornues à grillage, d'où les gaz chauds passent dans une ou plusieurs chambres de condensation où se déposent les métaux non nobles entraînés, les métaux nobles restant avec le résidu.

Précipitation du cobalt et du nickel par le zinc, Hubert Grosse-Bohle à Dortmund. — (Br. allemand, G., n° 11713. — 19 août 1897. — 6 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1° Précipitation du cobalt et du nickel au moyen du zinc métallique, de leurs dissolutions bouillantes ou portées à une température voisine de l'ébullition.

2° Moyens pour entretenir fraîche la surface des zincs servant à la précipitation, dans l'application du procédé du § 1, consistant soit à déterminer la friction de ces surfaces contre elles-mêmes, soit à les brosser mécaniquement à l'intérieur ou à l'extérieur du bain de sels de cobalt ou de nickel.

Description. — Les métaux, cobalt et nickel, sont amenés sous forme de sels aisément précipitables, chlorures ou sulfates, les nitrates ayant été reconnus peu propres à cet effet. Ces sels peuvent être obtenus soit par un grillage sulfatisant des minerais, soit par l'attaque à l'acide sulfurique ou chlorhydrique des mattes.

Pour aboutir au nickel ou cobalt pur, il faut éliminer au préalable de la liqueur tous les autres métaux précipitables par le zinc dans les conditions du travail. Le fer n'étant pas déplacé, on peut employer ce métal pour séparer le cuivre ; on se débarrassera de tous autres métaux gênants par des traitements chimiques appropriés. Dans la liqueur purifiée, on dispose le zinc sous une forme convenable et chauffe jusqu'à l'ébullition. La précipitation s'accompagne d'un faible dégagement d'hydrogène : elle est plus ou moins rapide, suivant la surface du zinc employé. Le nickel ou le cobalt se déposent soit en poussière, soit en couche friable sur les fragments de zinc qu'ils recouvrent d'un enduit empêchant la dissolution ultérieure du métal précipitant. Il convient donc d'employer le zinc sous une forme offrant une grande surface et d'en dégager continuellement la surface par friction au moyen de dispositifs mécaniques convenables.

La poudre de zinc n'est pas appropriée à cet emploi, en raison de sa teneur en oxyde qui non seulement détermine la séparation partielle du nickel et du cobalt sous forme d'oxydes, mais précipite également de l'hydroxyde de fer.

Le métal précipité est purifié par traitement à l'acide étendu qui dissout les particules de zinc, et par lavages à l'eau entraînant les traces d'oxyde de fer ou de zinc.

Procédé de purification de l'aluminium, P. E. Placet, Paris. — (Br. allemand, P., n° 8606. — 24 décembre 1896. — 11 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de purification de l'aluminium consistant à mettre l'aluminium fondu en contact avec des sels peroxygénés comme les bichromates, permanganates, l'acide chromique ou autres analogues, l'oxygène mis en liberté oxydant les impuretés de l'aluminium et les faisant passer dans la scorie. On peut introduire dans le bain des métaux modificateurs des propriétés de l'aluminium.

Description. — Voir brevet français 1897, p. 175.

Extraction du cuivre de ses minerais, C. A. Burghardt, à Manchester et G. Rigg à Eccles, Lancashire. — (Br. anglais, n° 9388, du 4 mai 1896.)

Après grillage du minerai cuprifère, on le lessive avec une solution d'oxyde de zinc dans du carbonate d'ammonium. Le cuivre dissous est déplacé au moyen de zinc métallique ou d'éléments zinc-étain. Afin d'éviter des pertes d'ammoniaque durant ces traitements, on recouvre la surface des bains d'une couche d'huile minérale ou de paraffine. Quant au zinc dissous, on le déplace par électrolyse.

Purification du fer des déchets de fer blanc, Hermann C. et Woltereck, à New-York, cédé à l' « Electro-Chemical Storage Battery Company ».— (Br. américain, n° 589915, du 14 décembre 1897.) (*Chem. Ztg.*).

Les rognures de fer blanc sont traitées par une lessive alcaline caustique et reliées au pôle positif d'une source électrique. Le courant est fermé par une cathode en substance inattaquable par le bain alcalin chaud, dans lequel on injecte durant l'opération un courant d'air. On arrive à débarrasser ainsi les tôles de toute trace d'étain en même temps qu'on récupère ce dernier métal.

Perfectionnement aux procédés préservateurs du fer et de l'acier contre la rouille, E. Jokl et S. Raudnitz, privilège russe, n° 65, du 28 février 1897.) (*ibid*).

On prépare une dissolution contenant :

Oxyde de zinc, de plomb ou d'aluminium	1 partie
Acide minéral (HCl, AzO^3H, SO^4H^2)	3 —
Eau — — — —	100 —
Acide tartrique, citrique ou un de leurs sels alcalins .	1 à 2 —

Les pièces en fer ou acier sont immergées dans ce bain durant deux à dix heures, puis exposées dans un séchoir chauffé à 100°. On les porte ensuite vers 300° dans un bain d'huile minérale lourde ou de paraffine et les débarrasse ensuite de l'hydrocarbure adhérent par un courant d'air ou de gaz de foyer chaud.

Ces divers traitements ont pour but de recouvrir d'abord la surface d'une couche de tartrate ou citrate de zinc, fer, ou plomb, que l'hydrocarbure chaud réduit plus ou moins complètement avec formation d'un enduit d'oxyde. On termine par un passage en plombagine avec ou sans addition de paraffine.

Extraction de l'or ou d'autres métaux de leurs minerais, J. A. Bruce Fraser à Londres. — (Br. anglais, 9524, du 5 mai 1896.)

Les minerais aurifères sont traités par le chlore naissant obtenu, par exemple, avec le bioxyde de baryum et l'acide chlorhydrique ou tous autres agents capables de mettre du chlore en liberté. Si l'on veut que l'argent entre également en dissolution, on ajoute au liquide d'extraction du chlorure de sodium. De la liqueur obtenue, on précipite l'argent par le cuivre, ce dernier métal par le fer, enfin l'or par le sulfate ferreux, après élimination de la baryte à l'état de sulfate. S'il se trouve encore d'autres métaux utilisables en dissolution, on les sépare successivement par des réactifs appropriés.

Procédé de préparation d'un nouvel alliage, C. F. Hitchcock à San Francisco, cédé à la « Hitchcock Metal Company. » — (Br. américain, n° 591603, du 12 octobre 1897.)

Le métal Hitchcock se compose de 85 à 90 °/₀ de zinc, 5 à 15 °/₀ d'antimoine, 5 à 15 °/₀ d'étain, 0,1 à 1 °/₀ de cuivre et 0,25 à 1 °/₀ d'aluminium.

Les proportions donnant l'alliage le plus avantageux comme ensemble de propriétés sont :

Zinc	854 parties
Antimoine	60 —
Etain	80 —
Cuivre	2 —
Aluminium	4 —
Total	1000 parties

On fond séparément l'alliage étain-cuivre et on y projette l'aluminium. On a fondu, d'autre part, le zinc et l'antimoine. Les deux alliages réunis sont soigneusement brassés sous une couverte de fondant puis lingotés ou coulés en forme suivant les procédés habituels.

Alliages, J. C. Bull à Erith (*Kent*). — (Br. anglais, n° 12328, du 3 juin 1896.) (*Chem. Ztg.*).

Les alliages de J. C. Bull déjà connus des anciens égyptiens se composent de cuivre avec 2 à 5 % d'étain. Pour homogénéiser le métal, on ajoute au bain une petite quantité d'un agent désoxydant, phosphure de cuivre ou de manganèse.

Autres alliages, W. van Wart, F. W. Popp et J. J. Bradley à Birmingham. — (Br. anglais, n° 12287, du 5 juin 1896,) (*ibid.*).

Les propriétés de l'aluminium sont avantageusement modifiées par de petites quantités des métaux suivants : cuivre, argent, étain, zinc, régule d'antimoine.

On fond d'abord le cuivre et l'argent, ajoute le zinc et l'antimoine, puis l'aluminium et finalement le zinc. Emplois de ces alliages : tôles, fils, tubes, vis, etc. Ils sont beaucoup plus durs que l'aluminium pur et que les alliages à 3-5 % de cuivre.

Traitement des minerais sulfurés et séparation du zinc d'avec le plomb et d'autres métaux, B. Mohr à Hampstead (Middlesex). — (Br. anglais, n° 13169, du 15 juin 1896.) (*ibid*).

Les minerais sulfurés contenant du zinc à côté de plomb et d'autres métaux sont finement pulvérisés et attaqués par du bisulfate de sodium ou de potassium en fusion.

En reprenant par l'eau, on enlève tout le zinc et une partie de l'argent sous forme de sulfates. Après précipitation de l'argent par un chlorure, on électrolyse la liqueur qui, séparée du zinc déplacé, est concentrée pour servir à de nouvelles attaques.

Si le minerai est ferrugineux, il faut le calciner avant le traitement par le bisulfate. Après ce grillage, il est inutile d'agir avec un bisulfate fondant ; on met simplement la masse en digestion dans une solution concentrée et chaude du réactif.

Le résidu insoluble de l'extraction est traité suivant les procédés connus pour isoler et séparer tous les autres métaux.

Traitement des minerais d'étain et d'antimoine, C. F. Claus à Chiswick (Middlesex). — (Br. anglais, 13641, du 20 juin 1896.) (*ibid.*).

Les minerais contenant de l'étain et de l'antimoine associés à d'autres métaux sont fondus avec des agents réducteurs. Le métal brut obtenu est employé comme anode dans un bain de sulfure ou d'hydroxyde de sodium ou de potassium. Avec un courant de 10 ampères environ par pied carré de surface de cathode, on obtient sur celle-ci un dépôt de la totalité de l'étain. Les boues déposées à l'anode contiennenttous les métaux concomitants, antimoine, bismuth, or, argent, fer, cuivre, plomb.On les refond avec du sulfate de sodium et du charbon, extrait le sel de Schlippo à l'eau et électrolyse la liqueur.

Le résidu est traité suivant les méthodes connues.

Traitement des minerais sulfurés, A. Sinding-Larsen à Christiania. — (Br. suédois, n° 8351. — 18 septembre 1896.) (*ibid*,).

Le minerai pulvérisé est éventuellement mélangé de charbon et chauffé au sein d'un courant de chlore gazeux. Les chlorures volatils qui se forment sont condensés dans une série de chambres qui les séparent suivant leur volatilité.

Les métaux sont déplacés de leurs chlorures par électrolyse.

Extraction du carbonate de zinc de la calamine pauvre ou des gangues de calamine, S. Wojtasiewitsch, privilège russe, n° 286, du 22 août 1897.) (*ibid.*).

Ce procédé est spécialement applicable à l'extraction des calamines pauvres contenant moyennement en dessous de 16 % de carbonate de zinc (8 % de métal).

La composition approximative du produit à traiter étant :

Carbonate de calcium	55 à 60 %	Oxyde de fer	3 à 5 %
Carbonate de magnésium	9 à 10 »	Alcalis	1 à 2 »
Carbonate de fer	6 à 9 »	Calamine	5 à 16 »

on réduit ce minerai, sans grillage préalable, en poudre fine, et on l'extrait, dans des appareils clos, par une quantité d'ammoniaque caustique suffisante pour solubiliser tout le zinc. On chauffe par injection directe de vapeur dans l'autoclave dont les dimensions : 6 mètres de hauteur et 2 mètres de diamètre permettent de traiter par jour environ 100 tonnes de minerai à raison d'une charge par deux heures à deux heures et demie. On emploie par tonne de minerai 1000 kilogrammes d'ammoniaque à 10 %.

La liqueur ammoniacale est distillée, et le carbonate de zinc riche résiduel est traité par les méthodes connues. Le déchet en ammoniaque peut être réduit à 0,2 % de la quantité de réactif journellement mise en œuvre. Quant à la dépense de combustible, elle peut être estimée à environ 1/10 du poids du minerai traité.

Alliages métalliques ayant la couleur de l'or jaune ou de l'or rouge, C. PARNACOTT à Putwey (Surrey). — (Br. anglais, n° 14006. — 24 juin 1896.)

L'alliage type, à couleur d'or monétaire contient :

Cuivre	85 parties	Zinc	10 parties
Fer	2 —	Etain	1 —
Magnésium	1 —		

On fond séparément le fer et le cuivre que l'on réunit et auxquels on ajoute successivement le magnésium, puis l'étain et le zinc préalablement fondus et alliés.

On emploie, pour déterger l'alliage, du sel ammoniac et de la crème de tartre.

Production de fers et aciers chromés, E. PLACET, privilège russe du 30 septembre 1897.

Sur des barres ou tubes d'acier ou de fer, on dépose électrolytiquement une couche de chrome. On peut refondre ou forger les barres ou tubes chromés, les étirer en fils ou les soumettre telles quelles à la cémentation. Dans ce dernier cas, elles deviennent extraordinairement dures à la surface tout en conservant sous la couche aciérée les propriétés du métal primitif.

Le procédé peut être appliqué à la production d'un revêtement d'acier chromé sur d'autres métaux, par dépôts électrolytiques successifs de couches de fer et de chrome, et cémentation.

ELECTROTECHNIQUE

Masse active pour accumulateurs électriques, S. HAMMACHER à Berlin. — (Br. allemand, n° 16131. — 11 mai 1895. — 11 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de compositions actives pour accumulateurs consistant à employer comme liant des phénates, crésylates basiques de plomb ou autres sels analogues que l'on mélange avec l'oxyde de plomb ou que l'on produit en faisant agir le phénol ou ses analogues sur les oxydes de plomb.

Description. — On délaie l'oxyde de plomb dans une solution aqueuse de phénol, crésol, etc., et laisse sécher la masse à température modérée. On peut aussi, par un procédé quelconque, préparer du phénate, etc., de plomb qu'on mélange en proportions convenables à de l'oxyde.

Ce mélange est formé par compression, suivant les procédés connus, avec addition d'un peu d'eau acidulée.

Préparation pour enduire les formes et moules dans la précipitation électrolytique des métaux, E. STOULES, privilège russe, n° 68, du 28 février 1897 (*Chem. Ztg.*).

On délaie du graphite tamisé dans du lait et applique au pinceau la bouillie obtenue sur les noyaux ou moules employés à la séparation des métaux par électrolyse. Le dépôt galvanique obtenu sur cet enduit n'adhère pas à la cathode.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de purification des solutions d'acétate de plomb contenant des produits goudroneux, A. SCHMIDT à Cassel. — (Br. allemand Sch. 12115. — 2 décembre 1896. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de purification des solutions d'acétate de plomb contenant des produits goudroneux par un traitement au moyen d'une solution neutre de savon.

Description. — Les solutions d'acétate de plomb obtenues par le procédé ordinaire en attaquant la litharge par l'acide pyroligneux, sont chauffées en marmites ouvertes et traitées par de petites portions d'un savon neutre formé par décomposition d'un savon de plomb (emplâtre simple). On prépare un savon semblable en cuisant de l'huile d'olives avec de la litharge et une proportion convenable d'eau ; on malaxe l'emplâtre avec de l'eau pour le débarrasser de glycérine. L'oléate de plomb ainsi produit, trituré avec du carbonate de potasse :

Oléate de plomb	150 parties
Potasse	40 —

donne par double décomposition du carbonate de plomb et de l'oléate alcalin. On extrait à l'alcool, filtre, distille le solvant et reprend le savon par 50 fois son poids d'eau.

Pour 500 grammes d'acétate de plomb brut à purifier, on emploie de 15 à 20 grammes de savon sec. La surface de la liqueur se recouvre d'une couche huileuse colorée en noir par les goudrons entraînés. On filtre après refroidissement, puis concentre à 45° et abandonne à cristallisation après avoir légèrement acidulé par de l'acide acétique commercial.

Préparation de nitrite de sodium au moyen du nitrate, G. DE BECHI et A. THIBAULT à Paris. — (Br. allemand, B., 21004. — 25 juin 1897. — 22 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nitrite de sodium par réduction du nitrate au moyen de gaz contenant de l'oxyde de carbone, gaz de générateurs ou de hauts fourneaux, en présence de chaux avec ou sans addition de charbon et à l'exclusion de bases dont les carbonates sont solubles.

Description. — On éteint, de préférence à chaud, 200 kilogrammes de chaux vive avec une solution concentrée de 200 kilogrammes de salpêtre du Chili commercial. La masse poreuse est chauffée dans un four à cornues et soumis à l'action d'un fort courant de gaz réducteurs. On reprend par 400 litres d'eau chaude. La liqueur filtrée est concentrée à cristallisation ; les eaux-mères sont jointes à l'eau employée dans une opération suivante.

Procédé de préparation de l'acide oxalique, Dr M. GOLDSCHMIDT à Kœpenick près Berlin. — (Br. allemand, G. 11448. — 4 mai 1897. — 22 novembre 1897.)

Objet du brevet — Procédé de préparation d'oxalates par l'action de la chaleur sur des mélanges de formiates et de carbonates.

Description. — On fait un mélange intime de :

Formiate de sodium cristallisé	4 parties
Soude carbonatée	5 —

et l'on porte le mélange dans des marmites en fonte munies d'agitateurs que l'on chauffe, au bain de plomb, vers 400-410°C. Le rendement est meilleur lorsqu'on évite l'accès de l'air ; dans ce cas, on recueille d'ailleurs à l'état pur l'hydrogène qui se dégage durant la réaction et dont le passage à travers des flacons laveurs permet de suivre les progrès de l'opération. L'hydrogène qui se dégage durant l'opération provient de la réaction secondaire de la soude caustique, résultant de l'action principale :

$$HCO^2Na + CO^3Na^2 = C^2O^4Na + NaOH$$

sur une partie du formiate :

$$HCO^2Na + NaOH = CO^3Na^2 + H^2$$

C'est là un procédé coûteux de préparation de l'hydrogène et de l'acide oxalique !

Procédé de préparation de chlorures doubles d'aluminium et de métaux alcalins, Compagnie générale « l'Alumine ». Exploitation des brevets F. Raynaud à Bruxelles. — (Br. allemand, C. n° 6458. — 20 novembre 1896. — 25 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de chlorures doubles d'aluminium et d'alcali consistant à soumettre à l'action successive de l'hydrogène sulfuré et de l'air atmosphérique un mélange fortement chauffé de bauxite, de sel marin et de charbon.

Description.— On forme des briquettes avec un mélange de bauxite ferrugineuse, de sel marim et de charbon ; les proportions peuvent varier entre d'assez larges limites ; il convient, si l'on veut utiliser toute l'alumine de la bauxite, d'employer assez de charbon pour fixer tout l'oxygène du mélange et assez de chlorure de sodium pour fournir le chlore nécessaire à la chloruration de l'alumine.

On chauffe ce mélange dans des cornues à gaz ou dans tout autre appareil approprié et le soumet à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. Celui-ci se combine au fer de la bauxite (?) Lorsque cette combinaison est complète, on envoie de l'air dans les cornues. Il se forme du sulfate de sodium et du chlorure d'aluminium ; ce dernier distille, à l'état de sel double sodique, et se condense dans des récipients. Durant cette phase de l'opération, le fer se transforme à nouveau en peroxyde (et le charbon?). Dès qu'il cesse de se dégager des vapeurs chlorées, on envoie dans les cornues de l'hydrogène sulfuré ; le fer se sulfure, se réoxyde dans une phase d'oxydation suivante, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout l'aluminium soit uni au chlore (?). Le sulfate de sodium peut être facilement réduit à l'état de sulfure.

Préparation de blancs à base de plomb et de plomb métallique au moyen du sulfure de plomb. Alice Macdonald à Londres. — (Br. anglais, M., n° 13379. — 7 novembre 1896. — 29 novembre 1897).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de blancs à base de plomb et de plomb métallique au moyen du sulfure de plomb, consistant à envoyer à la surface ou au travers de la masse du sulfure fondu un courant d'air, et à traiter les fumées ou vapeurs qui se dégagent par un courant d'air et de vapeur d'eau.

Description. — A la surface du bain de sulfure fondu ou à travers la masse, on fait arriver un fort courant d'air qui entraîne une partie du métal en fumées que l'on traite ensuite par la vapeur d'eau ou par un mélange d'air et de vapeur produit par un injecteur. Il se forme un oxysulfure de plomb dont la formule varie, suivant le degré d'oxydation, entre Pb^3SO^8 et $Pb^3S^2O^9$. Le produit obtenu dans la pratique est en général un mélange de ces deux composés utilisable comme couleur blanche. Une partie du plomb reste, à l'état métallique, dans l'appareil de fusion.

Procédé de préparation de blanc de plomb, Thomas C. Sanderson à Brooklyn. — (Br. allemand, S., n° 10324. — 29 avril 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de blanc de plomb très dense par précipitation d'une solution d'acétate de plomb basique ou d'un autre sel de plomb analogue au moyen de gaz carbonique ; le précipité formé, séparé d'avec les liqueurs entraînant les produits solubles, est délayé dans une solution fraîche de sel de plomb pour être traité à nouveau par le gaz carbonique.

Description. — Il s'agit d'une modification (?) au procédé connu de préparation de blanc par l'action du gaz carbonique sur des solutions d'acétate basique.

Au lieu de recueillir à chaque opération le carbonate basique formé, on le sépare, par décantation, du liquide surnageant qu'on remplace par de la dissolution de plomb neuve et l'on carbonate un certain nombre de fois sur le produit des précédentes opérations. La céruse ainsi obtenue serait plus dense et plus couvrante.

Procédé de préparation du borax. Addition à la demande de brevet, M., n° 13886, Charles Masson à Gembloux-Namur. — (Br. allemand, M., n° 13985. — 23 avril 1897. — 9 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé décrit dans la demande de brevet, M., n° 13886 consistant à traiter les minerais boratés par le sulfite ou le bisulfite d'ammonium au lieu des carbonate ou bicarbonate d'ammonium.

Description. — Au lieu d'attaquer les borates naturels par les carbonates ammoniacaux, on peut opérer dans les mêmes conditions, avec les sulfites ammoniacaux qui forment avec les terres ou les terres alcalines des sulfites insolubles.

Procédé de préparation de nitrate d'ammonium, Thomas Fairley à Leeds (Angleterre). — (Br. allemand, F., 9528. — 4 décembre 1896. — 23 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation du nitrate d'ammonium pur consistant à soumettre à l'action d'un grand froid les solutions de nitrate ammoniacal, contenant encore du nitrate de sodium, que l'on obtient en appliquant le procédé de la soude à l'ammoniaque à la décomposition du nitrate de

soude (action de l'ammoniaque et du gaz carbonique sur les solutions de salpêtre du Chili). Le nitrate ammoniacal cristallise.

2° Application du procédé du § 1 à la purification des mélanges solides de nitrate d'ammonium et de nitrate de sodium, consistant à dissoudre les mélanges dans le moins d'eau possible ou dans les eaux-mères d'où l'on a déjà fait cristalliser par le froid une partie du sel ammoniacal, et à soumettre ces liqueurs à un fort refroidissement.

3° Utilisation, pour la production du froid on pour le refroidissement partiel des solutions à traiter suivant le § 1, de l'abaissement de température produit par la dissolution des sels riches en nitrate d'ammonium suivant le § 2.

Procédé de préparation de graphite, F. J. Bergmann à Neheim-sur-Ruhr. — (Br. allemand, B., n° 20761. — 8 mai 1897. — 21 octobre 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation de graphite consistant à chauffer de l'acétylène avec de l'eau oxygénée sous pression.

2° Modification au procédé du § 1 consistant à chauffer avec de l'eau oxygénée en présence d'eau, le carbure de calcium ou d'autres carbures donnant naissance à de l'acétylène par la réaction avec l'eau ; on isole le graphite formé en dissolvant l'oxyde métallique.

Description. — On chauffe pendant quelques heures en vase clos à 150° environ, sous une pression de cinq atmosphères, de l'acétylène avec une proportion calculée d'eau oxygénée. Il se forme du graphite et de l'eau qu'on sépare par filtration.

Production et purification du nitrate d'ammonium, R. N. Lennox à Londres, Rosebank-Works-Fulham. — (Br. allemand, L., n° 11538. — 17 août 1897. — 8 novembre 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de purification du nitrate d'ammonium consistant à sublimer ce sel dans le vide pour en séparer les composés fixes.

2° Application du procédé du § 1 à la préparation du nitrate d'ammonium par l'action d'un mélange intime de sulfate d'ammonium et de nitrate de sodium ou d'un autre nitrate consistant à chauffer le mélange de ces sels dans le vide et à condenser les vapeurs de nitrate d'ammonium qui se dégagent.

Description. — Les sels, séchés ou non, sont mélangés en proportions moléculaires, par exemple :

Nitrate de sodium	17 parties
Sulfate d'ammonium	13 —

Le mélange est introduit dans une cornue reliée à une chambre de condensation, l'appareil étant disposé pour être vidé d'air. On chauffe la cornue à une température qui doit toujours rester inférieure à 230° ; il faut avoir soin qu'aucune partie de l'appareil n'atteigne cette température. Malgré cette précaution, une partie du nitrate d'ammonium formé se décompose avec formation de protoxyde d'azote ; il convient donc que les pompes à vide fonctionnent continuellement.

Entre la cornue et le condenseur est interposé un scrubber contenant une solution concentrée de nitrate d'ammonium ou un autre liquide capable de retenir les traces d'acide nitrique formé par dissociation du nitrate ammoniacal.

Procédé de préparation de couleurs minérales, D[r] W. Hampe à Klausthal (Hanovre). — (Br. allemand, H., n° 18441. — 9 mars 1897. — 28 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de couleurs minérales consistant à appliquer le procédé du brevet n° 93315 à des mélanges de sulfate de zinc et d'un ou plusieurs sulfates d'autres métaux, comme cobalt, nickel, manganèse, fer, dont les oxydes peuvent colorer l'oxyde de zinc Le mélange est chauffé vers 650° avec du charbon finement divisé.

Description. — La proportion, déterminée par expérience, de sulfate du métal chromogène est mélangée à du sulfate de zinc cristallisé. Le moyen le plus commode pour obtenir un mélange intime consiste à dissoudre le sulfate colorant dans quatre fois son poids d'eau, ajouter le vitriol de zinc et chauffer. Le sulfate de zinc fond dans son eau de cristallisation ; on continue à chauffer pour chasser toute l'eau de cristallisation. Le résidu des sulfates secs est broyé et intimement mélangé avec du charbon très divisé.

Lorsque, vers la fin de la calcination, il ne se dégage plus de gaz sulfureux, il est avantageux de faire passer sur les oxydes un courant d'air. Les couleurs gagnent en vivacité par cet artifice.

Procédé de préparation d'oxyde rouge de fer, Smith Powers, Simson Geenens et C° à Hombourg, privilège autrichien du 16 octobre 1897. (*Chem. Ztg.*).

On mélange avec du sel marin un sel de fer en grains fins. On prendra par exemple :

Sulfate de fer desséché	100 parties
Chlorure de sodium	78 —

Le mélange est chauffé dans une cornue vers 800° à 1000°C. Le chlore qui se dégage ternit un peu la couleur du rouge produit ; mais si l'on mélange aux matériaux précités environ 10 % de leur poids d'une poudre absorbante, comme l'ocre, le kaolin, la poudre d'amiante, de l'argile, de la bauxite, le chlore est absorbé mécaniquement (?) et le rouge produit est de belle et vive nuance L'acide chlorhydrique qui se dégage est condensé dans des appareils à absorption et le sulfate de sodium produit est séparé par lixiviation.

Préparation de blanc de plomb, W. P. et W. Tatham à Philadelphie. — (Br. anglais, n° 13886, du 23 juin 1896.) (*ibid.*).

On met en contact de la litharge avec une solution concentrée d'acétate neutre de plomb ; par malaxage, le produit se prend en une bouillie cristalline d'acétate tribasique de plomb. On soumet cette bouillie à l'action du gaz carbonique ; la céruse formée est séparée de la solution d'acétate neutre qui est employée à de nouvelles opérations.

Procédé d'extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré, J. Brock et F. Hurter à Liverpool. — (Br. anglais, n° 13844, du 23 juin 1896.)

Les auteurs appliquent la réaction classique de l'hydrogène sulfuré sur le gaz sulfureux :

$$2H^2S + SO^2 = 2H^2O + 3S.$$

Le perfectionnement consiste dans l'emploi du four de Claus pour provoquer la réaction des deux gaz. Ceux-ci peuvent être dilués d'un peu d'air ou de gaz inerte ; mais il importe que l'hydrogène sulfuré soit toujours en quantité suffisante pour satisfaire tout l'oxygène du mélange gazeux.

Dans le cas où l'acide sulfureux employé contient de l'arsenic, on le purifie en le faisant passer à travers des chambres froides, dans un scrubber à coke sulfurique et finalement dans un scrubber à coke sec fonctionnant comme filtre.

Procédé de calcination du sulfate de fer pour production de rouge anglais, A. Crossley à Cromavon et H. Alport à Dodworth-Grove, près Barnsley (Yorkshire). — (Br. anglais, n° 13244, du 16 juin 1896) (*ibid.*).

En oxydant du sulfate de fer par de petites quantités d'un oxydant comme le nitrate de soude ou de potasse, un chlorate, etc., la calcination exige une température notablement plus basse et le résidu est formé d'oxyde de fer de plus belle couleur.

Perfectionnement à la préparation du blanc de plomb, A. H. Sandiland, à Londres. — (Br. anglais, n° 10462, du 15 mai 1896.)

Lors du lavage de la céruse produite par le procédé hollandais, une certaine proportion de sels de plomb solubles, acétate ou autres, est éliminée avec les eaux de lavage et généralement perdue. Les auteurs ajoutent à l'eau de malaxage et de lavage une proportion convenable d'alcali caustique ou carbonaté qui insolubilise tout l'oxyde de plomb.

Procédé de préparation d'acide nitrique et de silicates alcalins, W. Garroway, à Glasgow. — (Br. américain, n° 590143, du 14 septembre 1897) (*ibid.*).

L'auteur prépare l'acide nitrique en attaquant un nitrate alcalin par de la silice au sein d'un courant de vapeur d'eau surchauffée. Le brevet donne le détail des appareils employés.

CÉRAMIQUE. — VERRES. — EMAUX. — GEMMES ARTIFICIELLES

Préparation de couleurs minérales au moyen de verres colorés, C.C. Schirm et O. Lessing, à Berlin. — (Br. allemand, 94853, du 8 mars 1896.)

Les auteurs préparent des verres fortement siliceux et très chargés de sels ou d'oxydes colorants. De pareils verres s'obtiennent suivant les procédés et formules connus. Ils doivent être assez colorés pour que leur poudre puisse servir dans la peinture, notamment la peinture à fresque. Ces couleurs sont absolument inaltérables et s'emploient avec les liants habituels.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Régénération des alcalis de la fabrication de la pâte à papier par le procédé au sulfite ou au sulfate, Franz Muller, à Esterhaza (Hongrie), cercle d'Œdenburg. — (Br. allemand, M., 13787. — 2 mars 1897. — 28 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour régénérer les alcalis des eaux de lavage de la fabrication de la cellulose au sulfite ou sulfate consistant à traiter ces eaux par de l'alumine ou un composé alumineux (la bauxite par exemple) et par une quantité de chaux correspondant à la proportion de soufre.

Description. — Les lessives provenant des bouilleurs autoclaves ou des appareils de lavage sont concentrées par évaporation, à feu direct. A un moment quelconque de l'opération, on y ajoute de la bauxite finement pulvérisée, en telle quantité que toute l'alumine puisse se transformer en aluminate alcalin. En même temps on délaie dans le liquide concentré de la chaux caustique ou carbonatée. On reprend la masse, devenue très épaisse, par de l'eau et sépare la lessive d'aluminate par filtrage. Suivant le procédé d'attaque employé, on traite cette lessive :

a) Par un courant de gaz carbonique qui déplace l'alumine et laisse une lessive de carbonate alcalin qu'on traite par la chaux. La lessive caustique rentre en fabrication (procédé au sulfate).

b) Par un courant de gaz sulfureux qui déplace de même l'alumine en donnant une lessive de sulfite. On sépare l'alumine par le filtre, sature éventuellement la lessive de gaz sulfureux pour l'employer à l'attaque de la substance ligneuse (procédé au sulfite).

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé de décomposition du saccharate et de l'oxysulfhydrate de baryum au moyen de sels d'alumine ou de chrome. Addition au brevet, n° 92712, Dr H. R. Langen, à Enskirchen. — (Br. allemand, L., n° 10741. — 28 septembre 1896. — 21 octobre 1897) (1).

Objet du brevet. — Dans le brevet allemand 92712 l'auteur a décrit un procédé de désucrage des mélasses au moyen de l'oxysulfhydrate de baryum. Le saccharate barytique est décomposé ensuite au moyen de sulfite ou de sulfate de magnésium, les mêmes réactifs servant d'ailleurs à précipiter la baryte en excès dans les eaux de désucrage. La modification présentement brevetée consiste à employer comme précipitant de la baryte des sulfates, sulfites ou aluns de chrome ou d'alumine.

(1) Voir les brevets français, n°s 255041, p. 38 et 258271-258414, p. 169 des brevets de 1897. L'auteur y dénomme son produit : hydroxysulfite ou oxysulfure de baryum. D'après les indications des brevets, le produit employé serait l'oxysulfhydrate : $Ba <^{OH}_{SH}$.

Procédé de séparation des sucres sous forme de saccharates de plomb par filtrage. Addition au brevet n° 94127, Dr Georg. Kassner, à Munster en Westphalie. — (Br. allemand, K., n° 13338. — 26 octobre 1895. — 2 décembre 1897.) (1).

Les perfectionnements que l'auteur apporte au procédé d'extraction des sucres par filtrage consistent essentiellement en une série de tours de main ayant pour but d'augmenter la porosité de la masse filtrante et d'augmenter ainsi son effet utile. A cet effet, il mélange l'oxyde ou l'hydrate d'oxyde de plomb avec des corps indifférents, fibre végétale, magnésie, craie, saccharate de plomb, etc.

Procédé de séparation des sucres sous forme de saccharates de plomb. 2e addition au brevet n° 94127. Dr Georg. Kassner, à Munster en Westphalie. — (Br. allemand, K., 13386. — 13 novembre 1895. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet 94127 consistant à laisser pendant quelque temps les solutions sucrées en contact avec l'oxyde ou l'hydroxyde de plomb rendu spongieux ou poreux par l'un des moyens indiqués dans la demande de brevet n° 13338 (précédente).

Description. — On fait un mélange intime d'oxyde ou d'hydroxyde de plomb avec du saccharate de plomb et une ou plusieurs des substances employées pour diviser la masse active suivant le brevet additionnel précédent. Dans le cas où ce mélange ne serait pas assez plastique, on y ajouterait la quantité d'eau ou de mélasse nécessaire pour le façonner en briquettes creuses, rubans, boulettes ou autres formes convenables. On laisse sécher et durcir à l'air jusqu'à ce que ces fragments ne se déforment plus lorsqu'on les plonge dans l'eau. On en garnit alors des bacs ou cylindres dont ils occupent tout l'espace en laissant entre eux un vide suffisant pour que la liqueur sucrée les baigne de toutes parts.

On laisse en contact durant quelque temps, puis remplace la liqueur, entièrement ou presque épuisée par de la liqueur fraîche jusqu'à ce que l'activité de la masse filtrante soit elle-même épuisée, etc.

Perfectionnement au procédé d'extraction du sucre des mélasses au moyen de l'oxysulfhydrate de baryum, Dr Lothar Sternberg, à New-York. — (Br. allemand, St., n° 5112. — 7 août 1897. — 30 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé d'extraction du sucre des mélasses au moyen de l'oxysulfhydrate de baryum caractérisé par le traitement des liqueurs désucrées par le gaz sulfureux : l'excès de sel de baryum se sépare à l'état de sulfite de baryum mélangé de soufre ; ce mélange donne par calcination du gaz sulfureux et du sulfate de baryte.

2° Modification au procédé du § 1 consistant à neutraliser l'excès de gaz sulfureux, injecté dans la liqueur désucrée pour en isoler la baryte, par du carbonate de baryum. Le précipité insoluble, mélange de soufre, de sulfite et de carbonate barytique est utilisé comme au § 1.

Procédé de séparation du sucre des mélasses sous la forme de saccharate de baryum, Dr H. R. Langen, à Enskirchen. — (Br. allemand, L., 11282. — 8 mai 1897. — 30 décembre 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de séparation du sucre de liquides sucrés, mélasses, sous forme de saccharate de baryum consistant à chauffer le liquide sucré avec de l'aluminate de baryum. Le sucre est insolubilisé, et déplacé ensuite du mélange de saccharate barytique et d'alumine par un traitement au gaz carbonique.

2° Procédé de régénération du précipité résultant de la carbonatation du mélange de saccharate et d'alumine, consistant à laver, sécher et calciner ce précipité et à en extraire par l'eau l'aluminate de baryum utilisable pour de nouvelles extractions de substance sucrée.

ALCOOL. — VINAIGRE ET PRODUITS DE FERMENTATION

Procédé de préparation d'une levure permanente non vivante, Dr Edouard Buchner, à Tubingue. — (Br. allemand, B., 20716. — 19 avril 1897. — 13 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une levure permanente consistant à sécher la levure d'abord à basse température, puis à la porter entre 50-100° à une température suffisante pour tuer les cellules ; après l'avoir totalement desséchée, on la pulvérise et la conserve à cet état pour l'usage.

Description. — La levure lavée et débarrassée de l'excès d'eau est étendue en couches très minces sur des plaques de métal émaillé, de porcelaine, etc., et séchée d'abord à la température ordinaire. Après 1 à 2 jours, on chauffe progressivement entre 50 et 100° jusqu'à ce que toute la levure en cellules formées soit tuée. La levure dite *permanente*, ainsi obtenue, est utilisée dans la panification au même titre et de la même manière que la levure de bière fraîche. On obtiendra un bon levain en l'ajoutant à raison de 5 à 10 % à la farine.

Procédé de préparation d'un ferment diastasique, dit « cryptomalt ». Chicago crescent Company. Privilège russe, n° 295, du 26 août 1897 (*Chem. Ztg.*).

Le cryptomalt est destiné à saccharifier l'amidon dans les brasseries ou distilleries. Il est préparé par ensemencement de spores de cryptogames sur des matières amylacées et humides délayées dans un diluant solide indifférent comme du sable, par exemple.

On peut employer comme aliment, pour la culture du ferment une substance amylacée quelconque, fécule de pommes de terre, de topinambour, amidon de riz, de maïs, de céréales, etc., bien débarrassée de son ou de parties ligneuses. Au lieu de sable on peut employer tout autre support indifférent, facile à nettoyer et à stériliser entre deux opérations. L'ensemencement se fait au moyen du champignon qui se développe spontanément sur le maïs humide ou de spores d'autres cryptogames. On peut aussi employer les levures ordinaires.

On prendra par exemple :

Substance amylacée . . .	2kg,25 à 4kg,500		Eau	4kg,500 environ
Sable lavé et calciné . . .	40 à 43 kil.		Spores de cryptogames . .	0 ,500 à 1 kil.

(1) Voir br. allemand, K., n° 13067, p. 165 des brevets de 1897.

L'eau doit seulement *humecter* le sable et non le baigner à saturation. Sur la couche de sable humide on épand la substance amylacée et le tout est chauffé à vapeur directe à l'air libre ou dans un autoclave sous pression. Après 30 à 60 minutes la masse est stérilisée, et les cellules de l'amidon, qui ont éclaté, recouvrent le lit de sable d'une couche grenue, cohérente, mais non poisseuse, à peine humide. On la refroidit à 37° et ensemence les spores en mélangeant toute la masse avec soin. On l'étale en couches de 13 à 38 millimètres que l'on expose dans un local traversé par un courant d'air humide chauffé vers 25-26°C. Si les couches sont d'une épaisseur plus forte que 13 millimètres, il convient de temps à autre de retourner la masse, afin d'éviter l'échauffement, la température ne devant pas dépasser 43°C. Une température plus élevée active à la vérité la végétation cryptogamique ; mais elle dessèche localement le produit et la marche de l'opération ne peut être bien régularisée.

Après 36 à 52 heures, la masse tout entière apparaît couverte d'un voile blanc de mycélium ; on interrompt alors le passage de l'air, mais laisse encore pendant quelques heures le produit exposé à la même température.

Après dessiccation, cette masse se conserve sans perdre ses propriétés saccharifiantes pendant fort longtemps. En l'extrayant par l'eau froide ou tiède à 20°C., pendant quelques heures, on obtient un liquide limpide ou légèrement opalescent, riche en diastase et utilisable dans la brasserie ou la distillerie pour saccharifier les matières premières amylacées.

Le résidu de l'extraction, convenablement lavé et séché, peut être employé à nouveau comme substratum pour fabriquer du cryptomalt.

Pour obtenir les spores nécessaires à l'ensemencement, on opère de la même manière en prolongeant la durée d'exposition dans l'étuve humide. On ne sèche la préparation qu'après 72 à 100 heures, et l'on en sépare les spores par le tamis.

On peut également ensemencer avec de la levure de bière Il en faut 200 à 225 grammes pour les proportions indiquées précédemment. La levure est ramollie pendant une 1/2 heure dans l'eau, puis délayée dans ce liquide (1/2 à 1 litre) avec lequel on asperge le mélange de substance amylacée et de sable.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé pour obtenir des préparations alimentaires ou bols nutritifs à base de caséïne, Chemische Fabrik auf actien, anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, C., n° 6767. — 23 avril 1897. — 25 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir des préparations nutritives à base de caséïne consistant à mélanger la caséïne ou ses sels avec des substances contenant des peptones ou des albumoses.

Description. — En ajoutant à la caséïne ou à ses sels de petites proportions d'albumoses ou de peptones, on obtient des préparations qui, bouillies avec de l'eau, ne se coagulent pas et ne donnent aucun précipité de caséïne insoluble. On obtient par la coction de tels mélanges un liquide opalescent, analogue à du lait. On prendra par exemple :

Albumose pulvérisée	1 partie
Caséine	4 —

On peut aussi précipiter par l'alcool les substances contenant naturellement des mélanges de caséïne et d'albumose.

CORPS GRAS. — SAVONS. — BOUGIES

Procédé perfectionné pour la fabrication de savons solides solubles dans la benzine. Addition au brevet n° 92017, Gronewald et Stommel, à Elberfeld. — (Br. allemand, G , n° 11381. — 3 avril 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir un savon soluble dans les hydrocarbures et notamment dans les benzines du commerce, consistant à préparer un oléate acide d'ammonium de formule :

$$C^{18}H^{33}O^2AzH^4.\ C^{18}H^{34}O^2 + 4H^2O.$$

Description. — On salifie 65 kilogrammes d'acide oléïque commercial au moyen de 10 kilogrammes d'ammoniaque à 20 %. L'opération se fait dans une marmite à agitateur ; il est inutile de chauffer. La réaction dégage une certaine quantité de chaleur, et, par le refroidissement, la liqueur se prend en un savon mou, entièrement soluble dans la benzine.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE. — GAZ

Procédé de purification de l'acétylène au moyen des acides minéraux et des chlorures alcalins ou alcalino-terreux, Raoul Pierre Pictet, Berlin. — (Br. allemand, P , 7967. — 11 février 1896. — 29 novembre 1897.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de purification de l'acétylène par son passage à travers des liquides refroidis au-dessous de — 10°C., capables d'absorber les impuretés de l'acétylène sans dissoudre ce gaz, comme les acides minéraux fixes dilués ou les solutions de chlorures alcalins ou alcalino-terreux.

2° Procédé de purification de l'acétylène par passage successif dans une solution de chlorure alcalin, ou alcalino-terreux, et dans un acide minéral dilué, tous deux refroidis vers — 10°C., ou au-dessous.

Perfectionnement à la préparation des charbons pour lampes électriques, Ed. G. Acheson, privilège russe, n° 173, du 30 juin 1896 (*Chem. Ztg*).

Les charbons pour arc électrique sont fabriqués avec un mélange de charbon de cornue et de carbure de silicium. On agglomère le mélange intime de ces substances finement pulvérisées au moyen d'un liant (goudron ou analogue) et forme par pression des baguettes de dimensions voulues.

On obtient de bons résultats avec un mélange de 90 de charbon et 10 de carbure de silicium ; ces proportions peuvent d'ailleurs varier entre de larges limites. On peut aussi constituer les charbons avec une âme de carbure ou de carbure mélangé avec une substance conductrice.

Le carbure de silicium est l'un des corps les plus résistants à l'oxydation à haute température ; étant produit à la chaleur de l'arc voltaïque, il ne contient aucune substance volatile. La vive lumière qu'il émet dans l'arc le désigne tout spécialement pour cette application, pour laquelle il ne peut cependant être employé seul, en raison de sa mauvaise conductibilité.

ESSENCES VOLATILES. — PARFUMS

Procédé d'extraction du parfum des fleurs. Espinasse et Pichlin, à Paris. — (Br. allemand, E., 5303. — 19 mars 1897. — 6 décembre 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé d'extraction du parfum des fleurs consistant à extraire les fleurs par l'eau pure ou par un autre liquide qui puisse les entretenir pendant plus ou moins longtemps vivantes. L'eau qui a servi à cette macération s'est chargée de parfums que l'on extrait ensuite, après salaison, au moyen d'éther.

2° Modification au procédé exposé dans le § 1, consistant à réaliser l'extraction au moyen de liquides dont la force osmotique soit égale à celle des liquides cellulaires des fleurs à extraire.

Description. — Les fleurs sont mises en macération dans l'eau et y demeurent jusqu'à ce qu'elles commencent à se faner. L'eau pure, n'exerçant aucune action destructive sur la cellule, joue le rôle d'une atmosphère indifférente et se charge du parfum de la fleur. Au fur et à mesure qu'elle en est saturée, on la remplace par de l'eau fraiche. On continue ainsi aussi longtemps que la fleur n'est pas flétrie, ce qui dure, suivant les circonstances, de 24 à 48 heures. Il suffit d'extraire cette eau parfumée avec l'un des solvants connus en chimie pour obtenir le parfum dans toute sa pureté.

Procédé de préparation d'un parfum dérivé de la triacétonediamine, de la triacétonamine ou de leurs dérivés n-acloylés. « Chemische fabrik auf actien », anciennement E. Schering, Berlin. — (Br. allemand, C., n° 6462. — 21 novembre 1896. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un composé odorant de la composition :

$$\begin{matrix} CH^2 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} C.\ CH^2.\ CH(OH).\ CH^2.\ C \begin{matrix} \nearrow CH^2 \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$$

consistant à réduire la triacétonediamine, la triacétonamine ou leurs dérivés n-alcoylés en alcamines correspondantes, à soumettre celles-ci à l'éthylation jusqu'à épuisement et dédoubler les composés obtenus par un hydrate alcalin ou par l'oxyde d'argent.

Description. — Parfum préparé avec la triacétonediamine dérivée de la phorone.

En réduisant en milieu acide, par l'amalgame de sodium, la triacétonediamine de Heintz, dont la formule développée est :

$$\begin{matrix} & CO & \\ CH^2 & & CH^2 \\ | & & | \\ (CH^3)^2C & & C(CH^3)^2 \\ | & & | \\ AzH^2 & & AzH^2 \end{matrix}$$

on obtient l'alcaldiamine correspondante :

$$\begin{matrix} & CH(OH) & \\ CH^2 & & CH^2 \\ | & & | \\ (CH^3)^2C & & C(CH^3)^2 \\ | & & | \\ AzH^2 & & AzH^2 \end{matrix}$$

On opère comme suit : On dissout la triacétonediamine (172 grammes) dans l'acide chlorhydrique dilué en léger excès. On refroidit à la glace et réduit par l'amalgame de sodium, introduit par petites portions en remuant sans cesse, en ayant soin de maintenir la réaction faiblement acide par des additions correspondantes d'acide étendu. La réduction achevée, on sursature par un carbonate alcalin, recueille la triacétonalcadiamine et la purifie par cristallisation dans l'acétone. Elle est en jolis cristaux fondant à 104 — 106°, et bout à 247 — 249°.

En soumettant ce composé à la méthylation à refus, au moyen de l'iodure de méthyle et d'un alcali, on obtient un composé liquide dont l'odeur se rapproche beaucoup de celle du géraniol.

Préparation de musc artificiel. Gretsch et Mayer, à New-York. — (Br. anglais, n° 9521, du 5 mai 1896.)

Comme tous ses devanciers, le musc artificiel en question est un dérivé nitré. Les auteurs l'obtiennent en battant de l'acide sulfurique refroidi vers 0° avec des naphtes ou kérosènes, c'est-à-dire des produits de rectification d'huiles minérales. L'acide se charge de dérivés sulfonés ou sulfoniques d'hydrocarbures non saturés. Ceux-ci sont nitrés par addition. au goudron acide, d'acide nitrique ou d'un nitrate. A la fin on chauffe vers 100 — 150°.

Le produit est versé dans l'eau froide, neutralisé par un alcali, épuré par des additions de savon, plus spécialement de savon de résine. On déplace le produit à odeur musquée par addition d'un sel métallique comme le sulfate d'aluminium, de calcium (?) ou de magnésium.

ERRATUM

N° de Mars 1898, page 56 des Brevets, brevet allemand n° 94080, 2me de la page, lire :

résultant de l'union de 1 molécule de cet acide avec 1 molécule de tétrazodianisol *et 1 molécule d'acide β-naphtoldisulfonique R*, offre, etc.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

METAUX. — FER ET ACIER

Fabrication et application d'un alliage de fer et nickel non dilatable, par Société de Commentry et Fourchambault, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 262737. — 31 décembre 1896. — 7 avril 1897.)

Objet du brevet. — L'original ne donne aucune indication sur le mode opératoire, il n'énumère que les qualités et les applications du nouvel alliage.

Fabrication d'acier très riche en carbone dans le four Martin Siemens, par Neumann, rep. par Mennons. — (Br. 262870. — 2 janvier 1897. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer un cercle de magnétite ou de dolomie et alourdi par une âme en fer à la surface du bain. On enlève les scories placées dans ce cercle. La surface métallique étant ainsi mise en évidence, on la recouvre de coke bien sec de manière à lui faire absorber du carbone.

Procédé d'extraction d'alliages métalliques et de métaux purs par chauffage électrique, par Aschermann, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (12 janvier 1897. — 20 avril 1897.)

Objet du brevet. — Dans le four électrique, l'extraction des métaux par réduction des oxydes présente de grandes difficultés quand ceux-ci ont une grande affinité pour le carbone. On obtient alors un carbure ou un métal contenant une forte proportion de carbone, et il devient, en conséquence, indispensable d'y ajouter un métal très fusible, comme fondant, qui se combine au métal à l'état naissant et empêche l'absorption du carbone. Mais cela seul ne suffit pas. Pour obtenir le métal exempt, autant que possible, de carbone, il est nécessaire que la réduction soit rapide et produite par un courant aussi faible que possible ; c'est là une condition indispensable, même si l'on ne tient pas compte du point de vue économique. L'auteur avoue qu'il ne lui a jamais été donné d'obtenir un métal réduit à l'état pur par l'action de l'arc voltaïque ou par l'emploi de courants plus intenses. Le fondant se volatilise et est remplacé par du carbone. Le métal réduit se sature de carbone au fur et à mesure que le fondant se volatilise. Le fondant n'a que peu au point d'influence sur le cours de la réduction, il sert simplement à empêcher l'entrée en combinaison du carbone. Toutefois, si l'on emploie un sulfure métallique, la réduction se produit plus rapidement et avec une dépense moindre d'énergie thermo-électrique. C'est donc le souffre qui favorise la réaction. S'il s'agit d'obtenir un métal pur, on prend le sulfure d'un métal très fusible que l'on pourra facilement éliminer de l'alliage par réchauffage. L'expérience démontre que les meilleurs résultats sont obtenus par le sulfure d'antimoine. Le mélange d'oxyde et de sulfure se fait en proportions atomiques sauf, toutefois, pour le sulfure qu'il faut ajouter en léger excès.

Description. — Le mélange est introduit dans le creuset d'un four électrique de manière à former cathode, un courant de 80 ampères environ suffit dans tous les cas. Pour extraire, par exemple, le chrome métallique, on mélange l'oxyde de chrome et le sulfure d'antimoine dans la proportion de 10 à 23. On chasse l'antimoine par réchauffement et il reste du chrome pur. Pour l'alumine, la proportion est de 10 à 37 de sulfure. Le mélange mis dans un creuset en fer est intercalé dans le circuit, et, aussitôt que la fusion commence, on ajoute en proportions égales de l'alumine et du sulfure d'antimoine. L'emploi de ce sulfure est recommandé aussi pour la réduction de la plupart des métaux dont la fusion nécessite une température élevée parce que la réaction est considérablement accélérée par le soufre et que l'énergie nécessaire est diminuée de beaucoup. La fabrication des alliages est beaucoup plus importante encore que l'extraction des métaux purs, surtout pour des combinaisons de fer et de cuivre qui s'obtiennent au four électrique avec des courants relativement faibles en fondant l'oxyde métallique avec le sulfure métallique correspondant.

Exemple : On prépare, d'après ce procédé, du ferro-chrome en fondant ensemble 10 % de sulfure de fer, 9 % d'oxyde de chrome ; du ferro-manganèse avec 10 % de sulfure de fer, 11 % de bioxyde de manganèse ; le ferro-cérium s'obtiendra avec 25 % d'oxyde de cérium et 10 % de sulfure de fer.

Procédé de fabrication du fer par par décarburation de la fonte et production simultanée de carbure de calcium, par Gin et Leleux, 28, rue de Saint-Pétersbourg, Paris. — (Br. 263783. — 6 février 1897. — 11 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre la fonte dans un cubilot. On fait passer un courant électrique, le bain de fonte servant de cathode et un charbon aggloméré d'anode, après introduction dans le bain d'une base alcalino-terreuse.

Procédé pour la trempe des objets en fer et en acier, par Korovine Klatschko et Berthenson, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 264647. — 4 mars 1897. — 10 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour transformer des objets en fer et en acier en produits trempés à un haut degré et à une profondeur considérable à la surface, tandis que les parties intérieures conservent les propriétés du métal non trempé, dans le but d'augmenter la résistance à la rupture, à la flexion et à la torsion. Le procédé est caractérisé par le soudage d'acier dur sur les parties correspondantes de l'objet traité, et par l'emploi, dans ce travail, d'un mélange spécialement composé de résine, térébenthine et d'huile de chanvre.

Description. — Les pièces de machine en fer ou en acier dur sont recouvertes, dans les endroits qui doivent être trempés, par une couche d'acier dur dont l'épaisseur varie suivant les conditions. L'acier à souder est ajusté suivant la forme de l'objet traité, puis on chauffe la pièce en question jusqu'au rouge et on la plonge dans le mélange indiqué ci-dessous, ce mélange étant chauffé jusqu'à liquéfaction. On place ensuite le morceau à souder sur l'objet à traiter, on chauffe le tout dans un four à réverbère ou dans un foyer de forge jusqu'à température du soudage. Arrivé au degré de chauffe voulu, on presse l'objet sous un marteau pilon ou sous une presse, dans un moule correspondant, et on le lamine de telle sorte que l'acier adhère à l'objet et ne fasse avec lui qu'un seul et même morceau. Mais, par suite du chauffage au blanc vif et du refroidissement brut qui suit, l'acier brûle et change de structure. Pour éviter cet inconvénient, il faut plonger l'objet, avant qu'il se refroidisse, dans un bain de la composition suivante :

Résine	1 partie
Térébenthine.	1/4 —
Huile de chanvre (lin ?) (brute)	1/4 —

On plonge le métal, on l'y maintient cinq minutes. Après le travail mécanique convenable des surfaces de l'objet traité, on chauffe au rouge et on plonge dans le même bain dilué dans l'essence de térébenthine, de façon à le rendre liquide à la température ordinaire.

Procédé de fabrication de blindages et autres cuirassements en acier homogène à surfaces d'impact uniformément durcies proportionnellement à l'épaisseur sans cémentation ni trempe, par Société anonyme des forges et acieries de Denain et Anzin rep. par Armengaud aîné. — (Br. 264761. — 8 mars 1897. — 15 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé simultané ou successif de durcissement de la face d'impact sur l'épaisseur désirable avec décroissance régulière de la dureté de la zone dure de la face d'impact à la zone malléable de la face d'application dans les plaques de blindage et autres cuirassements en acier homogène de composition variable, mais renfermant comme éléments de transformations moléculaires et allotropiques, par la chaleur, du nickel, du cobalt ou du manganèse, ou un alliage de ces métaux ; le procédé de malléabilisation étant obtenu après forgeage ou laminage des plaques par un chauffage régulier à une températeure comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre (définie par le chauffage de bois fumant au bois flambant) ; le procédé de durcissement étant également obtenu après forgeage ou laminage, mais par un chauffage régulier de la zone à durcir à la température élevée comprise entre le rouge cerise et le rouge cerise clair ; dans les deux opérations, le refroidissement des plaques ayant lieu normalement, soit à l'air libre, soit dans les cendres. Ces deux opérations sont simultanées au successives comme application, suivant l'épaisseur des plaques, et terminent leur traitement métallurgique à l'exclusion de toute opération de cémentation ou de trempe suivant les procédés actuels de durcissement des blindages.

Procédé de durcissement des pièces d'acier au manganèse, par Hadfield, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 264995. — 15 mars 1897. — 22 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer progressivement et régulièrement, surtout dans la première période, les pièces, de manière à les porter à la température voulue pour les replonger dans l'eau froide.

Description. — *Exemple* : On introduit dans un four froid, ou à peu près froid, une pièce de 35 à 50 millimètres d'épaisseur, par exemple. On chauffe de telle sorte que la vitesse de progression de la chaleur se fasse de façon à ce que la pièce atteigne en une heure 200°C., en deux heures, 400°C., en trois heures, 600°C.. Quand la pièce est devenue rouge, on monte à 925°C., soit au rouge orangé. On retire vivement du feu et on plonge brusquement dans l'eau froide.

Perfectionnement apporté à la fabrication des plaques de blindage et des projectiles, par Spencer. — (Br. 266020. — 15 avril 1897. — 30 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication des plaques de blindage et des projectiles, par fusion de la surface de la plaque ou du projectile à l'aide de l'arc électrique, l'adjonction sur cette surface, pendant qu'elle est en fusion, d'un autre métal ou alliage à l'épaisseur voulue, ou jusqu'à ce que la substance ou la surface voulue ait été atteinte.

Procédé de travail de pièces diverses fabriquées en acier au nickel, ou au cobalt, ou au manganèse, ou à un alliage de nickel, ou de cobalt, ou de manganèse, dans les proportions de 5 à 15 %, par Société des forges et acieries de Denain et Anzin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 266027. — 15 avril 1897. — 30 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Application industrielle de certaines propriétés que présentent les aciers renfermant du nickel, du cobalt ou du manganèse dans une proportion de 5 à 15 % ou d'un alliage de nickel ou cobalt et de manganèse dans ces proportions. La malléabilisation se fait par un chauffage à basse température (bois fumant, bois flambant, rouge naissant dans l'obscurité ou rouge sombre). le refroidissement pouvant être obtenu rapidement à l'air ou lentement dans les cendres. Le durcissement est produit par un chauffage à haute température (rouge cerise.)

Perfectionnement apporté au traitement de minerais en vue de la fabrication du fer, de l'acier et d'autres métaux, par Strong, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 266228. — 22 avril 1897. — 7 août 1897.

Objet du brevet. — Mode de traitement des minerais pour la fabrication du fer, de l'acier et d'autres métaux, consistant à leur ajouter une terre alcaline caustique sèche telle que la chaux et de l'acide pyroligneux et à broyer et malaxer le tout ensemble.

Description. — *Exemple* : On prend 5 % de chaux, 10 % d'acide pyroligneux goudronneux, le tout

en poids : on peut porter la proportion d'acide à 20 ou 30 % quand les ingrédients servent de combustible.

Procédé d'obtention d'acier fondu au creuset, par DAMER, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 262660. — 29 décembre 1896. — 5 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à soumettre les matériaux bruts à un traitement préalable au four Martin ou au convertisseur, dans le but de les amener à leur teneur voulue en carbone et les purifier ; ensuite on les verse dans un creuset à l'état liquide et on affine.

METAUX AUTRES QUE LE FER

Application des procédés de chloruration sèche à la purification des minerais de plomb contenant de l'arsenic, de l'antimoine ou du zinc et au traitement direct des blendes, par RIVIÈRE DE LA SOUCHÈRE, rep. par RACINE, 12, rue Mabillon (Paris.) — (Br. 263300. — 21 janvier 1897. — 29 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer en four, clos à courant d'air forcé ou aspiré et à râclage automatique, le minerai pulvérisé et grillé additionné de sel marin, en quantité proportionnelle à celles d'arsenic, d'antimoine ou de zinc contenues dans le minerai, soit 0,480 kil. de sel par kilogramme d'antimoine, 0,740 kil. par kilogramme d'arsenic et 1,8 par kilogramme de zinc. On ajoute le sel par fractions de 100 kilogrammes de quart d'heure en quart d'heure. Les chlorures d'antimoine et d'arsenic se volatilisent à 150-250°C., on les recueille dans une cuve d'eau. Celui de zinc est obtenu par distillation du minerai grillé dans une cornue à gaz chauffée au rouge naissant. Les vapeurs de chlorure de zinc passent dans une seconde cornue chauffée à 900° et contenant des morceaux de la grosseur d'une noisette d'un mélange de 14 parties de chaux anhydre et 3 parties de coke pulvérisé intimement mêlés et desséchés. Il coule du zinc métallique et du chlorure de calcium fondu (?). On peut aussi décomposer le chlorure de zinc par un lait de chaux pour le transformer en oxyde de zinc que l'on utilise comme blanc de zinc.

Procédé de fabrication du zinc au moyen des gaz zincifères et son application aux procédé connus, par BIEWEND, professeur à Clausthal et la SOCIÉTÉ ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ZINC-INDUSTRIE, VORMALS GRILLO, à Neumühl-Hauborn (Allemagne). — (Br. 262575. — 26 septembre 1896. — 2 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du zinc métallique au moyen des gaz zincifères, dans des chambres de condensation remplies de corps poreux ou rugueux et munies d'autres dispositifs produisant la filtration à sec des gaz, caractérisé en même temps par ce fait, qu'au moyen d'une inversion les gaz traversent les chambres alternativement dans un sens ou dans l'autre.

Extraction de l'or des minerais aurifères et des résidus de minerais par l'eau royale, par SERRANT, 110, rue Blomet, Paris. — (Br. 262622. — 29 décembre 1896. — 5 avril 1897.)

Procédé de fabrication de la soudure propre à l'aluminium, par MAHU, rep. par GUY. — (Br. 262667. — 29 décembre 1896. — 5 avril 1897.)

Objet du brevet. — Soudure faite avec du laiton à 67 de cuivre et 33 % de zinc, du fer chromé à 50 %, de chrome, du zinc, de l'étain et du phosphore.

Description. — Les proportions sont :

Laiton	90 grammes

Faire fondre et ajouter

Fer chromé pulvérisé	10 grammes

On brasse le mélange un quart d'heure et l'on coule. La partie soudante est faite avec :

Zinc	150 grammes
Étain	100 —
Phosphore	1 à 3 décigrammes

D'une part, on fond l'étain et l'on y ajoute le phosphore, d'autre part, on fond le zinc et on ajoute le couple zinc, laiton et fer chromé dans une proportion variant de 2 à 5 %. Qund la fusion est homogène, on ajoute l'étain phosphoreux.

Nouveau procédé d'extraction de l'or, de l'argent et autres métaux de leurs minerais et autres produits, par BAXERÈS-TORRÈS, rep. par ALVARÈS DA VEIGA, 36, rue Washington (Paris). — (Br. 262704. — 31 décembre 1896. — 6 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de l'or et autres métaux en employant le cyanogène, le chlore, le brome ou leurs sels et composés avec d'autres hologènes tels que le fluor, le brome, l'iode, leurs composés ou mélanges. Les opérations d'extraction sont pratiquées en formant un voltamètre avec une cuve à électrolyse divisée en deux ou plusieurs compartiments positifs et négatifs par des pierres poreuses, des diaphragmes, des parois perforées ou des plateaux perforés. Dans le compartiment où vient le conducteur positif du générateur électrique et formant, par conséquent, l'anode, on met le minerai ou la matière contenant les métaux qu'on doit traiter, seul ou mélangé, d'une façon quelconque, avec du charbon, du fer, du mercure, des oxydes de manganèse, des sulfures natifs, des minerais, des minéraux, ou leur mélange, ou avec toute autre matière électronégative par rapport à l'or, telle que l'argent, etc.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on opère de la façon suivante : Le minerai est pulvérisé jusqu'à ce qu'il passe au tamis n° 20. On le place dans le compartiment anodique et on traite avec une solution contenant :

Fluorure de sodium	1 %
Chlorure de sodium	25 —
Eau	74 —

8

On fait passer pendant cinq à dix heures le courant d'une force variant de 1,5 à 3,5 volts. Le minerai étant désagrégé, on arrête le courant et on le lessive pendant dix heures avec une solution semblable à celle indiquée ci-dessus, à laquelle on ajoute 1 % de cyanure de potassium ou une quantité équivalente de bromure de sodium. On met le reste du minerai et la solution qui a servi au lavage dans le compartiment anodique de la cuve électrolytique, et on fait passer un courant de 3 à 4 ampères par mètre carré d'électrode et de 1,5 à 3 volts pendant seize heures. Les métaux se déposent à la cathode et on les sépare en fondant les plaques, coupellant. On retire ainsi 50 à 99 % de l'or du minerai.

Alliage d'aluminium, par Pearson, à Birmingham, Angleterre, rep. par Assi et Genès. — (Br. 262778. — 4 janvier 1897. — 10 avril 1897.)

Objet du brevet. — Alliages d'aluminium et de cobalt variant de 1/10 à 2/10 parties de cobalt pour 100 parties d'aluminium.

Description. — Fondre l'aluminium dans un creuset de nickel pur. Le métal, purifié par un fondant composé de chlorure de magnésium, est versé par le fond du creuset dans un autre creuset contenant le cobalt en quantité voulue.

Perfectionnement dans le traitement du plomb sulfuré associé à d'autres métaux, par Ellershausen, à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 263488. — 27 janvier 1897. — 3 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger le minerai pulvérisé avec de l'oxyde de fer et du charbon, et à chauffer dans un four ouvert jusqu'à rédaction des sulfures de plomb et de zinc à l'état métallique. Le plomb et le zinc sont volatilisés, et leurs vapeurs entraînent mécaniquement l'argent contenu dans le zinc dans des chambres où elles sont oxydées, condensées et recueillies. On oxyde le sulfure de fer formé pour être employé dans une autre opération, après avoir précipité l'oxyde du sulfate fourni.

Soudage de l'aluminium, par Neild, Barnes et Campbell, rep. par de Mestral. — (Br. 263473. — 27 janvier 1897. — 3 mai 1897.)

Objet du brevet. — Soudure d'aluminium et de zinc ou de zinc et d'argent.

Description. — On prend soit :

Zinc	95 parties
Aluminium	5 —

soit :

Zinc	80 parties
Aluminium	5 —
Argent	15 —

On soude comme d'habitude.

Nouveau procédé d'extraction de l'or et du platine de leurs minerais, par de Rigaud, rep. par Fayollet. — (Br. 263788. — 6 février 1897. — 11 mai 1897.)

Objet du brevet. — Extraction de l'or et du platine par l'action d'un chlorure de soufre obtenu en faisant réagir le chlore sur le soufre en fusion (SCl^4 peut-être.)

Production d'un nouveau composé de plomb et son application au traitement des minerais de plomb, par Société d'exploitation des brevets Mac Donald pour le traitement du plomb, rep. par Delom. — (Br. 263029) — 8 février 1897. — 13 mai 1897.)

Objet du brevet. — Production d'un composé répondant à la formule $Pb^3S^2O^9$, consistant à ajouter de la galène dans du plomb en fusion et à y insuffler un gaz non oxydant fortement chauffé. La galène se vaporise et est oxydée par un courant d'air seul ou mélangé de vapeur d'eau. On obtient le produit indiqué qui est blanc. Ce corps, additionné de galène en fusion, donne du plomb et de l'acide sulfureux.

Cert. d'add. au brevet ci-dessus. — (Br. 263839. — 20 mai 1897. — 2 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Rectification de la formule. Le corps est un mélange de $Pb^3S^2O^8$ et $Pb^3S^3O^9$.

Production de nouveaux amalgames d'aluminium et de magnésium, par Dr Wolf, à Berlin, rep. par Assi et Genès. — (Br. 264078. — 15 février 1897. — 24 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un amalgame d'aluminium et de zinc par action d'une solution de chlorure mercurique et de chlorure de zinc sur l'aluminium.

Description. — 10 parties d'aluminium en feuilles de 1 millimètre d'épaisseur coupées en morceaux de 3 à 4 millimètres de surface sont introduites dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux, muni à sa base d'un robinet recouvert d'un tamis fin. On ajoute 20 parties d'eau. On dissout 2 % de chlorure mercurique et 1 % de chlorure de zinc dans 30 % d'eau chaude. On verse la solution sur le métal. Le zinc et le mercure se précipitent sur l'aluminium. Aussitôt que les grosses bulles d'hydrogène commencent à se dégager et que les bords de l'aluminium commencent à s'exfolier, faire couler la liqueur, laver le métal et introduire 100 parties d'alcool. Ces opérations doivent être rapidement conduites. La réaction s'accomplit avec dégagement d'hydrogène. Peu à peu, l'aluminium devient en paillettes, puis, après une vive réaction, cette dernière se termine. Si on ne travaille que dans l'alcool, il faudra employer moitié moins de chlorure mercurique. On peut remplacer l'aluminium par du magnésium en opérant dans l'alcool.

Procédé de fabrication d'un alliage de cuivre et de fer, par Baron, rep. par Assi et Genès. — (Br. 264120. — 16 février 1897. — 24 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un alliage de cuivre et de fer homogène obtenu en ajoutant aux métaux soumis à la chaleur un mélange composé d'une résine ou d'un oxalate ou autre sel organique analogue capable de dégager, en se décomposant par la chaleur, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'eau.

Nouvel alliage d'aluminium à grande résistance, par Coppée-Kemplen et Griffith, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 264164. — 18 février 1897. — 25 mars 1897.)

Objet du brevet. — Alliage d'aluminium et de wolfram (tungstène), par fusion de l'aluminium, addition de wolfram broyé, d'eau (?) et de borax.

Description. — La proportion de wolfram est de 5 grammes pour 1 000 grammes d'aluminium.

Nouveau procédé de décomposition des minerais de plomb et de zinc plombifère, par Gasselin, chimiste à Philadelphie, rep. par Gudmann. — (Br. 264128. — 17 février 1897. — 25 mai 1897.)

Objet du brevet. — Décomposition des minerais, galène, par exemple, par l'acide chlorhydrique en présence d'un chlorure susceptible de former avec du chlorure de plomb un chlorure soluble.

Description. — La galène finement pulvérisée est mélangée avec parties égales d'un chlorure en poudre fine, soit le chlorure de calcium ou de magnésium. On traite le mélange par l'acide chlorhydrique qui peut être étendu. On décante la liqueur, on ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique à 22° B. La réaction a lieu à froid et se termine peu à peu en deux jours. On peut employer le gaz chlorhydrique. Il faut alors que le chlorure employé contienne une proportion d'eau variable avec le chlorure, soit 2 à 4 parties pour le chlorure de calcium, et 6 à 7 pour le chlorure de magnésium. On fait passer l'acide chlorhydrique gazeux froid sur le minerai. Il est bon d'ajouter un corps poreux et inerte tel que du charbon pour faciliter la réaction et l'absorption de l'eau par la galène. La masse est débarrassée d'acide chlorhydrique et d'acide sulfhydrique, puis on lave avec de l'eau. Le chlorure de plomb se précipite car il est insoluble dans les chlorures étendus ; cependant le chlorure d'argent, s'il y en a, se dissout ; s'il y a du zinc, ce dernier passe en dissolution, exempt de plomb, car le chlorure de plomb est insoluble dans une solution de chlorure de zinc. Pour purifier le chlorure de plomb on le traite par une solution de chlorure de calcium. On fait une solution de ce chlorure à 45° B. Cette solution, à l'ébullition, dissout 250 grammes de chlorure de plomb. Par refroidissement 70 $^0/_0$ du chlorure de plomb sont précipités. Les eaux-mères marquent 47° B. Si on ajoute de l'eau, au lieu de laisser refroidir, on obtient un précipité de chlorure de plomb, contenant un peu de chlorure de calcium. Dans la pratique, on se sert d'une solution contenant 75 grammes de chlorure de calcium par litre et marquant 49° B. (il semble que c'est 750 grammes par litre, vu le degré que marque la solution), on ajoute le chlorure de plomb. On porte la solution à l'ébullition. Chaque litre contient 175 grammes de chlorure de plomb en plus. On filtre chaud. Par refroidissement, les 175 grammes de chlorure de plomb se précipitent. En ajoutant, par litre, 190 centimètres cubes d'eau à la solution avant son refroidissement, on obtient des cristaux qui entraînent moins de chlorure de calcium. Quand il y a du zinc, le chlorure de plomb est moins soluble, surtout si la proportion de chlorure de zinc atteint 12 $^0/_0$.

Perfectionnement dans le traitement des minerais de plomb sulfuré avant leur fusion, ce procédé permettant d'obtenir incidemment de l'acide sulfureux, par Huntington et Heberlein, ingénieurs métallurgistes, à Pertusola, par la Spezzia (Italie), rep. par Thirion (*Patente anglaise du* 12 *février* 1897, n° 3795. — (Br. 264490. — 27 février 1897. — 2 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer de la galène avec de l'oxyde de calcium à la température de 700° C., puis à laisser refroidir à 500° C.. Il se dégage de l'oxygène qui attaque le sulfure de plomb et le transforme en partie en oxyde de plomb et en sulfate de plomb. En faisant passer un fort courant d'air, qui peut être chauffé au préalable à travers le mélange, il se dégage de l'acide sulfureux. La masse fond en donnant de l'oxyde de plomb :

(1°) à 700° C.	$CaO + O = CaO^2$
(2°) à 560°	$4CaO^2 + PbS = 4CaO + PbSO^4$
(3°)	$PbS + PbSO^4 = PbO + 2SO^2$.

Description. — Chauffer le minerai intimement mélangé à la chaux à 700° C dans un four à réverbère ou autre. La chaux doit être proportionnelle à la quantité de sulfure de plomb. La température de 700° C. (rouge cerise) étant atteinte, on laisse refroidir au rouge sombre (500° C.). On retire à ce moment le mélange, et on l'expose dans un récipient convenable à l'action d'un courant d'air. L'oxyde de plomb fond, coule avec la gangue et est bon pour la préparation du plomb.

Brasure pour l'aluminium, par Coppée, Kemplen, Griffith, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 264162. — 18 février 1897. — 25 mai 1897.)

Objet du brevet. — Brasure pour l'aluminium, composée d'étain et de bismuth.

Description. — On prend : Etain 50 parties ; bismuth 10 parties. On lamine et nickèle.

Mode d'obtention de certains métaux ou métalloïdes seuls ou alliés, par Deissler, rep. par Assi et Genès. — (Br. 264239. — 10 février 1897. — 28 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que certains métaux et oxydes métalliques sont susceptibles d'amener la réduction des oxydes, sulfures, sels halogénés et autres sans nécessiter de chauffage, sauf au commencement de la réaction.

Description. — L'oxyde de chrome, l'oxyde ferrique, le sulfure de fer, le bioxyde de manganèse, l'acide borique, l'acide titanique, l'oxyde d'urane, sont mélangés avec de l'aluminium et du magnésium très divisés avec leurs carbures ou autres carbures des terres alcalines, etc. La réaction est provoquée en un point de la masse et se poursuit toute seule.

Procédé pour l'obtention pratique d'alliages ou de combinaisons métalliques à fonctions nouvelles, par Bonneville, rep. par Blétry. — (Br. 264358. — 23 février 1897. — 2 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé par l'emploi du zinc seul ou allié pour capter des métaux généralement réfractaires ou difficiles à entrer en combinaison ou alliage, tels que le fer, nickel, chrome, à l'état d'oxydes ; le réducteur est, lorsqu'on l'incorpore, à l'état de division extrême et introduit en présence des gaz du foyer et en profitant des combinaisons organiques qui en résultent. La matte génératrice type est composée de zinc, 88 parties, et fer, 12 parties, alliée à du cuivre par moitié. Elle consti-

tue un alliage très résistant et capable de se forger comme le fer. Vis-à-vis de la fonte et de l'acier en fusion, cette matte élimine tout son zinc, soit par distillation, soit par scorie.

Description. — Pour obtenir pratiquement des combinaisons de zinc ou de ses alliages avec les métaux magnétiques, il convient d'oxyder préalablement la surface du métal, fer ou nickel, de multiplier les surfaces oxydées, autant que possible, et les maintenir au rouge blanc dans le creuset. On introduit alors le zinc ou ses alliages froids à l'orifice du creuset. Ils fondent aussitôt et se chargent, par un contact prolongé avec le fer ou le nickel régulièrement disposé en chicanes, de la plus grande partie de l'oxyde superficiel et même d'une partie du métal sous-jacent.

Perfectionnement dans les alliages, par Bull, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 264816. — 9 mars 1897. — 16 juin 1897.)

Objet du brevet. — Alliage d'étain et de cuivre additionné de mercure.

Description. — Amalgamer l'étain avec 2 à 4 % de mercure, ajouter 5 % de cet alliage au cuivre. Il est bon, en pratique, de désoxyder, en fondant ces métaux en présence d'une quantité de phosphore, telle qu'il ne reste qu'une proportion minime de phosphore quand l'alliage est terminé.

Procédé pour la dorure, l'argenture, le platinage, le bronzage ou l'oxydation quelconque de l'aluminium et de ses dérivés, par Lenseigne et Leblanc, rep. par Chassevent. — (Br. 265074. — 16 mars 1897. — 26 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de dorure, argenture, etc., de l'aluminium, consistant à tremper l'aluminium ou à le soumettre à l'action d'un bain électrolytique contenant un des métaux dont on veut recouvrir le métal.

Description. — On déroche l'aluminium dans une solution de potasse ou dans un mélange d'acide nitrique et sulfurique ou autre, on le brosse, le lavage avec une décoction de bois de Panama, puis on l'immerge dans un bain formé :

Or	Chlorure d'or	10 grammes	Employer à chaud à 60°-70° C.
	Cyanure de potassium	20 —	
	Phosphate de soude	20 —	
	Eau	1000 —	
Argent	Nitrate d'argent	20 grammes	Employer à chaud à 60°-70° C.
	Cyanure de potassium	40 —	
	Phosphate de soude	40 —	
	Eau	1000 —	
Nickel	Chlorure de cuivre	140 grammes	Employer à chaud à 60°-70° C.
	Cyanure de potassium	140 —	
	Eau	20 litres	
Cuivre	Cyanure de cuivre	300 grammes	Chauffer à 50°-60° c.
	Cyanure de potassium	450 —	
	Phosphate de soude	450 —	
	Eau	10 litres	

Les dépôts se font à la trempe ou à l'électrolyse.

Procédé de réchauffage des métaux, par Deissler, rep. par Assi et Genès. — (Br. 265134. — 18 mars 1897. — 26 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à utiliser l'élévation de température produite par une réaction chimique pour le réchauffage des pièces métalliques noyées dans la masse réagissante. On peut employer pour cela un mélange de métaux tels que l'aluminium, le magnésium ou des carbures, d'une part, avec des composés du soufre ou de l'oxygène, ou des composés halogénés, ou encore des combinaisons d'acides oxygénés. La réaction est amorcée au moyen d'un allumeur. Les allumeurs sont constitués par un mélange d'aluminium pulvérisé et de peroxyde de baryum que l'on place sur la masse de réchauffage, ou bien que l'on agglomère avec de la résine en constituant des boules que l'on munit d'un ruban de magnésium et noie ensuite dans la masse de réchauffage ; on allume avec une allumette.

Procédé pour l'obtention des effets lumineux, par Deissler, rep. par Assi et Genès. — (Br. 265194. — 20 mars 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé analogue à celui indiqué ci-dessus.

Procédé électrolytique pour produire la patine ou le vert de gris artificiellement, par Lissmann, ingénieur à Munich. — (Br. 265569. — 31 mars 1897. — 10 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire le cuivre ou l'alliage de cuivre dans un liquide renfermant des substances susceptibles de dégager de l'acide carbonique par électrolyse.

Description. — L'électrolyte le plus simple est de l'eau contenant 0,017 d'acide carbonique combiné à la chaux ou à la magnésie.

Perfectionnement apporté au traitement des minerais mixtes, mattes ou analogues, et aux fourneaux s'y rapportant, par Armstrong, rep. par Fayollet. — (Br. 266407. — 29 avril 1897. — 14 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la réduction des minerais mixtes sulfurés, régules, mattes, etc., riches en métaux précieux et d'un traitement difficile, et consistant à griller le minerai pulvérisé avec un carbonate, azotate, ou un sel de peu de valeur de sodium ou de potassium, avec addition de chaux, de gypse ou autre sel, ou d'un mélange de chaux, de charbon, et à traiter dans un fourneau à moufle ou autre, chauffé avec une flamme de réduction.

Description. — On prend, par exemple, 5 parties de charbon, 30 parties de carbonate de soude, 5 parties de chaux et 100 parties de minerai.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé de préparation de matières explosives, par Deissler, rep. par Assi et Genès. — (Br. 265193. — 20 mars 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer une substance destinée à transmettre le feu à la masse totale de la matière explosive, dont on se sert avec une vitesse réglable.

Description. — Ce produit s'obtient en mélangeant un métal facilement oxydable très divisé avec un sulfure, un sel halogéné ou un sel oxygéné, cédant facilement son oxygène. Pour employer cette substance comme agent d'inflammation, on commence par la mettre en contact avec une source de flamme ; elle brûle et transmet le feu à la poudre ou à la matière explosive.

Nouveau genre d'explosif, par Muller, Oberlander, Fuchs, Gomprez, à Vienne (Autriche), rep. par Thirion. — (Br. 265113. — 17 mars 1897. — 25 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un nouvel explosif, constitué par un mélange de soufre, de phénol nitré, de nitrate de soude, de farine de bois et de manganèse.

Description. — On fait une pâte avec 10 parties de soufre finement pulvérisé, 12 parties de phénol noir à 95 %. On ajoute à ce mélange un autre mélange formé de 40 parties de nitrate de potassium finement pulvérisé et 18 d'acide azotique à 40° B. Ce dernier mélange est introduit graduellement dans le premier en refroidissant. Après la fin de la réaction, on ajoute 3 parties du poids de soude calcinée, 7 parties de farine de bois débarrassée de résine et désoxygénée, et du manganèse. On tasse le mélange encore humide dans des cartouches en papier, et on sèche à l'air à 35° C.

Nouvel explosif appelé « Prométhée », par Jevley, rep. par Fayollet. — (Br. 263919. — 10 février 1897. — 9 mai 1897.)

Objet du brevet. — Explosif consistant en une poudre composée d'oxyde ferrique, de bioxyde de manganèse, de chlorate de potasse et d'une huile constituée par du naphte, de l'essence de térébenthine mélangée ou non d'huile grasse.

Description.

	I	II	III		
	%	%	%		
Chlorate de potassium	56	76	80	—	—
Bioxyde de manganèse	20	—	20	—	—
Oxyde ferrique	24	24	—	—	—
Huile de pétrole	50	50	50	80	100
— de térébenthine	40	30	50	15	100
— d'amandes ou autre	10	20	—	5	—

On mélange l'huile avec la poudre au moment de l'emploi.

Procédé pour fabriquer un explosif industriel, inoffensif et pouvant se conserver, par Stubenrauch, rep. par Morillier et Robelet. — (Br. 264101. — 16 février 1897. — 24 mai 1897.)

Objet du brevet. — Explosif composé de chlorate de potasse, de goudron, tourbe, carbonate de chaux, etc.

Description. — On prend :

Goudron désulfuré et déshydraté	80 %
Chlorate de potasse	7 —
Tourbe carbonisée ou autre charbon non sulfureux	12 à 14 —
Carbonate de chaux ou de magnésie	1/2 à 1 —

Pour explosif houillier, on mélange :

Chlorate de patasse	80 %
Charbon	19 —
Sel neutralisant	1 —

Nouvel explosif servant de charge pour projectiles ou autres explosifs de toute nature, par Van Look, rep. par Nauhardt. — (Br. 264557. — 2 mars 1897. — 8 juin 1897.)

Objet du brevet. — Emploi du carbure de calcium.

Préparation de substances explosives composées de perchlorate d'ammoniaque et de corps combustibles, par Carlson, à Stockholm. — (Br. 266068. — 16 avril 1897. — 30 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Poudre à base de perchlorate et de corps combustibles susceptibles d'empêcher les dangers de la poudre.

Description. — Prendre : 1° Charbon de bois, 6 parties ; perchlorate, 47 ; 2° sucre de canne, 171 ; perchlorate, 564 ; 3° dinitrobenzol, 168 ; perchlorate, 470.

Voici une série de poudres de ce genre.

Perchlorate d'ammoniaque	40-80	51-80	60-70	60-70	80	80
Ostalka (Résidu de la distillation du pétrole)	3-10	—	20-10	—	—	—
Naphtaline	5-8	20-0	—	—	—	—
Pétrole	—	—	20-10	—	—	—
Paraffine	—	25-10	10-20	10-20	—	—
Farine de bois	20-5	—	—	—	—	—
Charbon de bois	—	5-20	—	—	—	—
Vaseline	—	—	—	—	7-16	—
Sucre	—	—	—	—	—	32-16

Utilisation de la détonation des gaz liquéfiés ou des mélanges de gaz liquéfiés (**tels que l'acétylène seul, l'éthylène,** etc., **mélangés à du protoxyde ou du peroxyde d'azote,** etc.,) **dans des obus appropriés,** par Dubois, rep. par Faugé frères. — (Br. 264019. — 7 février 1897.)

Objet du brevet. — Emploi des gaz liquéfiés et plus spécialement de l'acétylène seul ou mélangé

avec d'autres gaz hydrocarburés et à des composés gazeux, tels que les oxydes d'azote, en raison des propriétés explosives de l'acétylène liquéfié. Le gaz à l'état liquide présente une force explosive de 9 500 (voisine de celle du coton poudre) pour le cas de la décomposition par simple ignition, au moyen d'un fil de platine incandescent. Son emploi seul paraît plus pratique pour le moment que son mélange avec les autres gaz indiqués à cause du prix élevé de ces derniers et peut-être de la sensibilité au choc du mélange de ces différents agents (cela nous ramènerait aux panclastites). Quoiqu'il en soit, pour réaliser l'application de ces explosifs, les obus actuels peuvent suffire, à condition d'ajouter une soupape portée par une gaine ou placée au milieu d'une cloison située, pour ce dernier cas, à une distance plus ou moins grande de l'embouchure. Il est évident qu'on ne saurait employer, pour la soupape, des métaux tels que le cuivre ou le platine, pouvant détoner au contact de l'acétylène (le platine à raison de sa pironité).

Le gaz est comprimé et liquéfié dans l'obus que l'on peut alors transporter sans craindre les chocs, et l'on ne peut visser la fusée qu'au moment de l'emploi. La partie inférieure de l'étoupille d'inflammation voisine de la soupape devra contenir un peu de fulminate de mercure. Enfin, pour diminuer la pression du gaz, on pourra ajouter un liquide approprié (carbure, alcool, acétone).

CERAMIQUE. — VERRERIE

Nouvelle composition pour faire des produits divers, par Baudot, industriel à Vichy et Fauchy, chimiste à Lyon. — (Br. 262861. — 8 janvier 1897. — 12 avril 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un produit céramique composé d'argile, de quartz ou de sulfate de baryte.

Description. — On prend :

Quartz	25 %	25 %	
Argile	7 —	50 —	75
Sulfate de baryte	—	25	25

Perfectionnement dans la production de pâtes céramiques, par Schirm et Lessing, rep. par Nauhardt. — (Br. 263191. — 19 janvier 1897. — 26 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de substances cuites, d'un fondant et de plâtre pour la préparation de produits céramiques.

Description. — On mélange à peu près dans les proportions suivantes :

Substances cuites (Porcelaine, faïence, etc.)	6 parties
Plâtre	1 —
Fondant	1 —

On obtient ainsi une pâte que l'on peut couler dans des moules et qui peut supporter la cuisson sans subir un retrait trop fort. On plonge ensuite la matière, après cuisson, dans une solution de silicate de soude ou de potasse. Il se fait du silicate de chaux qui se dépose dans tous les pores de la pâte tandis, que le sulfate de soude ou de potasse qui a pris naissance reste en solution. Il ne se produit pas d'efflorescence.

Préparation de couleurs sans plomb à base de fondants au bismuth, par Peyrusson, 3, place Dussoubs, à Limoges. — (Br. 265092).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de couleurs constituées par des émaux à base de bismuth ou mieux par du borate bismuthique.

Description. — Silice de 10 à 30 grammes. Acide borique ou borax 10 à 60. Oxyde de bismuth 20 à 38. On peut mélanger à ce fondant des colorants, tels que sels de cobalt pour bleu, d'urane pour jaune, de cuivre et chrome pour vert, oxyde de fer pour rouge, pourpre de Cassius pour rose et pourpre.

Procédé de fabrication d'un verre à vitres spécial dit : « Verre silice » par Société anonyme des verreries de glaces d'Aniche (Nord). — (Br. 264739. — 10 mars 1897. — 12 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir, par fabrication directe, pendant le soufflage du verre à vitres, une décoration superficielle faisant corps avec la matière vitreuse et pouvant être enlevée sans détruire la transparence des feuilles.

Description. — On introduit dans le vide formé au début du soufflage une certaine quantité de la matière devant produire un effet décoratif. Cette matière est introduite par la canne de soufflage à l'aide d'un entonnoir formant jauge.

Procédé de décoration des verres creux, par Burgun Schwerer et C°, rep. par Faber. — (Br. 264948. — 13 mars 1897. — 22 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer le décor sur une calotte bien refroidie.

Description. — Les calottes sont réchauffées lentement dans un four à recuire et, quand elles ont la chaleur nécessaire, elles sont recouvertes d'une couche de verre qui a été cueillie directement au four. Le tout bien réchauffé est soufflé dans le moule.

Procédé pour la production de couleurs passées au feu sec sur de la porcelaine sans l'application d'une méthode de combustion, par Zeh à Eisfeld Thuringe, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 265212. — 18 mars 1897. — 28 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de produire l'impression de coloration ou de peinture passée au feu, sur de la porcelaine blanche simplement cuite sans employer la cuisson des couleurs, seule méthode en usage jusqu'à présent, et consistant à passer une couche de couleurs déterminées sur la porcelaine et à la couvrir ainsi coloriée et peinte d'un vernis transparent ou mat.

Description. — *Exemple* : Le blanc de poupées de la fabrique (baryte moulue ou préparée) sous forme de pâte est trituré avec de la colle dissoute dans 15 % d'eau chaude et 5 % de glycérine ; puis, on

liquéfie avec de l'eau teinte en couleur de chair, par addition de 13 % de carmin et 13 % de cinabre rouge (vermillon). On plonge dans cette matière colorante la tête des poupées puis on les met à sécher. Quand cette couleur de fond est sèche, on peint les sourcils, les cils et les lèvres avec du bistre, du carmin ou de l'encre de Chine, puis, on fait les joues en les frottant avec de la couleur composée de farine de froment et de carmins purs, au moyen d'un tampon d'ouate. Enfin, on recouvre de vernis, de de copal ou de laque. Quand le vernis de fond est sec, sur la couche de couleur, on applique une couche de vernis mat insoluble obtenu par une solution de gutta dans l'essence de térébenthine, benzine, etc., qu'on peut mélanger de cire dissoute.

Fabrication de céramique émaillée avec un biscuit à base de laitier recouvert d'émaux colorés, par DE WITT, rep. par AUGIER. — (Br. 266082. — 17 avril 1897. — 2 août 1897.)

Objet du brevet. — Le biscuit destiné à cette préparation est composé de laitier avec de l'argile ou terre plastique dans des proportions variables suivant la qualité des matières premières dont l'analyse moyenne correspond à la composition suivante : Silice 50, carbonate de chaux 25, alumine 20. Divers (oxyde de fer, magnésie, manganèse, mica, roches diverses, matières organiques). Le laitier peut être quelconque. On peut interposer une engobe terreuse entre le biscuit et l'émail.

GAZ. — ÉCLAIRAGE ET CHAUFFAGE

Procédé pour éliminer le graphite des cornues à gaz, par RŒDEL, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 263142. — 16 janvier 1897. — 23 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à amener, au moyen d'un tube introduit dans la cornue et refroidi par l'eau, de l'air froid dans la cornue chaude, de manière à forcer le graphite à se détacher autant que possible sous combustion.

Nouvelle composition pour production d'un gaz, par SOCIÉTÉ PIATTI et Cie, à Rome (Italie), rep. par DELOM. — (Br. 263363. — 23 janvier 1897. — 30 avril 1897.)

Objet du brevet. — Gaz produit en unissant la colophane à la chaux et en mettant le mélange en contact avec de l'eau acidulée. Pour donner du pouvoir éclairant à ce gaz peu éclairant, on y ajoute du carbure de calcium, additionné ou non de carbonate de magnésie. Les proportions du mélange sont les suivantes : Chaux 80, colophane 10, carbonate de magnésie, carbure de calcium 5. (En résumé, c'est un gaz composé surtout d'acétylène).

Corps d'allumage par incandescence pour lumière à incandescence au gaz et procédé de fabrication permettant de l'obtenir, par FRANKE et HURWITZ, à Berlin, rep. par THIRION. — (Br. 263776. — 5 février 1897. — 11 mai 1897.)

Objet du brevet. — Imprégnation du corps incandescent préparé comme d'habitude avec une solution d'un sel de platine, additionné de corps volatilisables, de manière à le revêtir et à empêcher la formation d'une couche continue de platine qui nuit à l'allumage.

Production d'un gaz d'éclairage et de chauffage, par STATTLER et STREJZ, à Vienne (Autriche), rep. par BOROMÉ. — (Br. 264158. — 18 février 1897. — 5 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'addition au carbure de calcium de certains sels permettant de diluer le gaz acétylène dans des gaz indifférents.

Description. — On prend, par exemple, 5 kilogrammes de carbure, on ajoute 2 grammes soit de bitartrate de chaux ou de potasse avec 2,5 gr. de bicarbonate de soude et 2,5 gr. d'acide tartrique de manière à produire de l'acide carbonique des huiles éthérées, etc.

Corps à incandescence pour l'éclairage à incandescence par le gaz et procédé de fabrication d'un corps à incandescence permettant au mélange de s'enflammer spontanément, par MENGERS, HURWITZ et FRANKE, à Berlin, rep. par THIRION. — (Br. 264896. — 1er mars 1897. — 18 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le corps incandescent d'une solution de sels des métaux de la série du platine avec addition d'un oxyde métallique, par exemple d'oxyde d'argent ou de cuivre.

Description. — *Exemple* : Solution faite avec : eau 10 centimètres cubes, chlorure de palladium 0,82 gr. et 2 grammes de chlorure de platine, 0,098 gr. d'oxyde d'argent. On peut employer encore une addition de 2 grammes de nitrate de cérium ou de nitrate de thorium.

Nouveau gaz d'éclairage, par MOURLOT, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 265344. — 24 mars 1897. — 2 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Distillation de l'écorce de bouleau.

Procédé pour production du carbure de calcium, par SCHWARZENBERGER, rep. par CASALONGA. — (Br. 265428. — 27 mars 1897. — 6 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé semblable au procédé ordinaire, mais dans lequel le charbon ordinaire est remplacé par du charbon de tourbe. On obtient ce dernier en carbonisant de la tourbe en vase, puis pulvérisant le produit ainsi préparé.

Nouvelle composition sans phosphore servant à la fabrication des allumettes, par BRALY, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 265487. — 30 mars 1897. — 8 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'allumettes sans phosphore et s'allumant sur toute surface.

Description. — La pâte inflammatoire est préparée avec :

Colle de Cologne	15
Eau	40

On laisse en contact à la température de 15 à 20° en ajoutant 3 parties d'acide acétique à 15 %; on fait tremper 12 heures. On prend ensuite 3 parties de gomme adragante 45 parties d'eau, on laisse tremper 11 heures. On mélange les deux solutions à une température de 50° à 60° C. On y ajoute :

Verre pilé	30 parties	Aluminium métallique	2 parties
Hyposulfite de plomb	20 —	Chlorure de sodium	0,05 —
Plombate de chaux	10 —	Monosulfure de calcium	2 à 3 —
Plombate de strontium	5 —	Chlorate de potassium	100 —
Soufre	3 —		

(Voilà des allumettes qui présentent toutes les chances d'explosion quand on cherche à les allumer).

Nouveau procédé de préparation du carbure de calcium, par Fontaine, rep. par Augier. — (Br. 264910. — 12 mars 1897. — 18 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du carbure de calcium du four non électrique consistant à chauffer un mélange de charbon quelconque avec du carbonate de calcium, du chlorure de magnésium, du carbonate de sodium ou de calcium ou de tous autres métaux.

Description. — Le mélange destiné à préparer le carbure est placé dans un ou plusieurs gros tubes terminés par des tampons de fermeture. Ces tubes ou cylindres sont fabriqués de manière à pouvoir subir une haute température : en outre, un serpentin en produit réfractaire les entoure et augmente la surface de chauffe. Le moyen d'obtenir la température du four suffisamment élevée pour préparer du carbure de calcium consiste à amener dans une première chambre les gaz provenant d'un four Siemens ou Martin. On leur fait parcourir un chemin déterminé, et, par un renversement du registre d'introduction, on peut intervertir le mode d'arrivée, mais de telle façon que la cheminée d'appel puisse toujours faciliter l'échappement des gaz brûlés. La réaction chimique qui s'opère à l'intérieur des cylindres étant intimement liée à la haute température du four, on peut munir ces cylindres de tous les appareils utiles à observer la marche de l'opération afin de régler convenablement leur rôle.

Nouveau procédé de fabrication des manchons pour l'éclairage au gaz par incandescence, par Moll et Palmer, rep. par Gudmann. — (Br. 265501. — 30 mars 1897. — 8 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une moindre quantité de sel de thorium et dans le remplacement des sels de cérium par des sels de sodium de préférence en combinaison avec le silicate ou le borate.

Description. — On imprègne le manchon d'une solution aqueuse de chlorure de sodium et de verre soluble chimiquement purs proportionnellement aux quantités employées jusqu'ici dans les conditions analogues. On ajoute à la solution environ 30 % de nitrate de thorium et l'on supprime en partie ou en totalité les sels de cérium.

Procédé pour empêcher la propagation de l'onde explosive dans les récipients chargés de gaz explosif comprimé, par Société française de l'acétylène dissous, rep. par Delom. — (Br. 265675. — 5 avril 1897. — 13 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Emploi de matières poreuses telles que amiante : coton minéral, charbon, pierre ponce, matières céramiques poreuses, etc., de manière à empêcher la transmission de l'onde explosive.

PHOTOGRAPHIE

Procédé de préparation de cuir préparé d'une manière sensible à la lumière pour la photographie, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 265072. — 16 mars 1897. — 24 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer le cuir avant saturation avec l'émulsion sensibilisatrice à l'aide d'une substance qui n'attaque pas les sels d'argent, comme le collodion.

Description. — Placer sur un cadre, saturer des deux côtés d'une solution de collodion à 1/2 — 1 %; 24 heures plus tard le cuir peut être recouvert de n'importe quelle émulsion et traité ensuite comme les copies et les plaques.

Production d'images photographiques sur matières transparentes flexibles, par Schnitzler, rep. par Bletry. — (Br. 265409. — 26 mars 1897. — 5 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer une couche sensibilisatrice sur des plaques minces incolores ou colorées de collodion.

Procédé d'élimination des hyposulfites des épreuves photographiques à l'argent, par Mercier, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 265424. — 27 mars 1897. — 6 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Emploi de solutions iodées ou bromées.

Description. — *Exemple* : On prend :

Teinture d'iode médicinale	40 grammes
Sulfite de sodium	30 —
Eau	1000 —

Ou bien :

Iode finement pulvérisé	3 grammes
Carbonate de sodium	30 —
Eau	1000 —

Ou :

Chlorure de sodium	5	Teinture d'iode	20 gouttes
Eau	50	Ammoniaque	5 —

Enfin :

Brome	15 grammes
Carbonate de sodium	4 gouttes
Eau	100 —

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES ET LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis et Wahl

A. — BREVETS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN DU 1er JANVIER AU 31 MARS 1898.

Analysés par M. Gerber.

Procédé de préparation d'acides oxamiques de la série de la benzidine. Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 95060, du 17 novembre 1896.)

En chauffant les p-diamines de la série du diphényle benzidine, tolidine, etc., avec de l'acide oxalique, en présence d'un solvant indifférent, éventuellement sous pression, on obtient les acides oxamiques dérivés, contenant encore un groupe amido libre. L'acide amidodiphényloxamique ainsi dérivé de la benzidine est presque insoluble dans l'eau, même à chaud. Son sel ammoniacal cristallise de l'eau chaude en feuillets blancs, brillants. Son diazo-dérivé est peu soluble, coloré en jaune intense.

Les acides oxamiques dérivés de la tolidine et de la dianisidine ont des caractères analogues. Tous ces dérivés sont destinés à la préparation de matières colorantes.

Matières colorantes disazoïques primaires, dérivées de l'acide salicylique. Leopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. allemand, 95066, du 1er août 1896.)

Griess a montré que l'acide m-oxybenzoïque peut attacher deux restes diazoïques (1). Nous avons trouvé cette même propriété à l'acide salicylique.

Les colorants disazoïques primaires dérivés de cet acide se distinguent par plusieurs avantages techniques des couleurs correspondantes de l'acide m-oxybenzoïque. Ces dernières sont non seulement de faible intensité ; mais surtout elles sont dépourvues de toute tendance à former des laques et ne se fixent pas sur mordants comme les dérivés salicyliques correspondants.

Pour constituer les diazoïques salicyliques, on part de préférence des couleurs monoazoïques bien solubles engendrées par un acide diazosulfonique et l'acide salicylique. Comme second diazo, on s'adresse surtout à des diazos à réaction énergique, comme les diazonitrobenzènes.

Les colorants obtenus sont spécialement solides à la lumière et absolument solides aux alcalis. Ils donnent sur laine chromée des nuances allant du jaune à l'orangé brun.

Couleur azoïque bleue à base d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol, $\beta_2\beta_3$ disulfonique et d'$\alpha_1\alpha_3$-amidonaphtol, Leopold Cassella et Cie à Francfort. — (Br. allemand, 95190, du 22 octobre 1896.)

En combinant le diazodérivé de l'acide périamidonaphtolsulfonique avec l'$\alpha_1\alpha_3$ amidonaphtol, on obtient une couleur bleue pure qui se distingue de toutes les couleurs azoïques bleues connues par ses propriétés égalisantes et sa grande solidité à la lumière. Elle peut être fixée sur bains fortement acides et au bouillon sans subir la moindre décomposition.

Colorants substantifs diazoïques mixtes, dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol-α_2 sulfonique. Addition au brevet n° 90962. Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation. — (Br. allemand, 95341, du 31 décembre 1892.)

Au produit intermédiaire :

p-diamine-acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol-α_2 sulfonique, on combine, au lieu d'un acide naphtolsulfonique comme l'indique le brevet principal, un acide naphtolcarbonique ou dioxynaphtaline monosulfonique.

La p-diamine peut aussi être le ditolyle au lieu de la dianisidine.

Comme troisième constituant nous employons entre autres l'acide β-oxynaphtoïque fondant à 216° et l'acide dioxynaphtalinemonosulfonique S.

Les couleurs ainsi obtenues teignent le coton non-mordancé en belles nuances bleues vertes.

Procédé de préparation de couleurs polyazoïques avec les acides amidonaphtolsulfoniques, Leopold Cassella à Francfort s/M. — (Br. allemand, n° 95415 du 6 décembre 1894.)

Dans le brevet n° 86110 (2) nous avons décrit des matières colorantes contenant le complexe :

$$\text{p-diamine}\begin{cases}\text{Az} = \text{Az} - \text{Acide } \gamma - \text{Az} = \text{Az} - \text{Acide } \gamma \\ \text{Az} = \text{Az} - x\end{cases}$$

Les nouvelles couleurs polyazoïques du présent brevet s'obtiennent en remplaçant dans cette construction schématique une des deux molécules d'acide γ (acide p-amidonaphtolsulfonique) par un autre acide amidonaphtolsulfonique.

On prépare un produit intermédiaire :

$$\text{p-diamine}\begin{cases}\text{Az} = \text{Az} - \text{Acide I} - \text{Az} = \text{Az} - \text{Acide II} \\ \text{Az} = \text{Az} -\end{cases}$$

(1) *Berichte d. d. ch. G.* 9, p. 603.
(2) *Monit. scient.*, brevets 1896, p. 156.

que l'on satisfait directement par un phénol ou une amine, ce qui conduit à un colorant du type :

$$\text{p-diamine}\begin{cases}\text{Az} = \text{Az} - \text{Acide I} - \text{Az} = \text{Az} - \text{Acide II}\\ \text{Az} = \text{Az} - \text{R}\end{cases}$$

ou bien l'on diazote au préalable ce produit intermédiaire qui fixe alors deux molécules d'amine ou de phénol, en conduisant à un colorant polyazoïque de la forme :

$$\text{p-diamine}\begin{cases}\text{Az} = \text{Az} - \text{Acide I} - \text{Az} = \text{Az} - \text{Acide II} - \text{Az} = \text{Az} - \text{R}\\ \text{Az} = \text{Az} - \text{R}\end{cases}$$

Par leurs allures générales ces couleurs se rapprochent de celles décrites dans le brevet n° 86110. Elles teignent le coton non mordancé en nuances noires, bleutées ou noires-noires.

Procédé de préparation de safraninazonaphtols solubles à l'eau. « Farbenfabriken », anciennement, Friedr. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, n° 95483 du 13 février 1896.)

On sait que la combinaison d'une diazosafranine avec le β-naphtol en milieu alcalin est un colorant insoluble. Nous avons trouvé que si l'on effectue cette combinaison en traitant le β-naphtol en suspension dans de l'eau ammoniacale par la diazosafranine, il se produit une couleur soluble dans l'eau. La condition essentielle à remplir pour obtenir un bon rendement est d'employer le β naphtol fraîchement précipité et dans un état d'extrême division.

La couleur préparée avec la diazosafranine T se dissout aisément dans l'eau bouillante ; en la déplaçant ensuite par le sel marin, on l'obtient à l'état pur. Elle teint le coton mordancé au tannin en rouge-bleuté. Les autres safranines diazotables donnent des colorants analogues, de nuances bleues-violettes, bleues et bleues vertes.

Procédé de préparation d'une couleur azinique basique rouge, Actien Gesellschaft fur Anilin-Fabrikation à Berlin. — (Br. allemand, 95189 du 8 octobre 1896.)

En faisant réagir, à la température du bain-marie, l'acide benzolazo α_1-naphtylamine β_1-monosulfonique avec de l'aniline et de l'α-naphtylamine, on donne naissance à un colorant rouge soluble à l'eau. Ce pigment est remarquable par la magnifique fluorescence rouge-orangée de sa solution alcoolique. Il teint le coton mordancé au tannin en nuances rouges bleutées d'une bonne solidité à la lumière.

Procédé de préparation de l'hydrure de quinizarine. Addition au brevet n° 89027 (1). Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, n° 95271 du 29 décembre 1896.)

Si l'on traite par un réducteur les produits de condensation d'une molécule de purpurine avec une molécule d'une base aromatique (brevet n° 86150) (2) on obtient par une réaction nette et presque quantitative l'hydrure de quinizarine. C'est le même composé dont la préparation par une autre voie est indiquée dans le brevet n° 89027 et que nous avons décrit sous le nom de leucoquinizarine II.

Matières colorantes anthracéniques noires substantives. Addition au brevet n° 91508 (3). « Badische anilin und Sodafabrik » Ludwigshafen. — (Br. allemand, n° 95484 du 18 juin 1895.)

Dans le brevet principal on a signalé quelques dérivés anthraquinoniques qui, traités par un sulfure ou polysulfure alcalin, se transforment en couleurs noires teignant directement le coton en bains froids. D'après nos récentes recherches cette propriété appartient à toutes les anthraquinones substituées par un groupe nitro (nitro oxyanthraquinone), par un atome halogène (β-dibromanthraquinone) par de l'hydroxyle (alizarine, hexa-oxyanthraquinone), et même par des groupes sulfo (acides anthraquinone-sulfoniques).

Nous avons obtenu jusqu'ici les meilleurs résultats avec l'alizarine, la flavopurpurine, l'anthrapurpurine, l'hexaoxyanthraquinone, l'acide anthraquinonemonosulfonique, l'acide anthraquinone β-disulfonique, la β-nitro-alizarine et la β-dibromanthraquinone. L'anthraquinone elle-même n'a pu être transformée nettement en un colorant analogue.

Leucodérivés azotés des colorants anthracéniques. Addition au brevet n° 91152. « Farbenfabriken » Friedr. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, n° 95494 du 29 décembre 1896.)

On peut réaliser en une seule opération la réduction de la purpurine en leucoquinizarine et la condensation de cette dernière en leucodérivé de la matière colorante verte décrite dans notre brevet principal. On peut opérer d'une manière analogue en mettant à profit le procédé de réduction de la purpurine du brevet n° 95271 (ci-dessus) en traitant par un réducteur la purpurine ou un produit de condensation de la purpurine avec une molécule d'une amine grasse, et unissant aussitôt l'hydrure de quinizarine formé avec une amine aromatique par l'action d'un agent de condensation approprié.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques basiques au moyen de bases amido-ammoniums. « Farbwerke » Meister Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 95530 du 19 mars 1896.)

Les couleurs disazoïques basiques contenant parmi leurs constituants un résidu d'une des bases amido-ammonium décrites dans les brevets 87997 et 88557 (4) jouissent non seulement de la précieuse propriété de teindre le coton mordancé au tannin, mais encore de la faculté de teindre le coton, en même temps que la laine, en bains acides.

Ces colorants s'obtiennent :

1° En faisant agir le diazodérivé d'une base amido-ammonium sur une amine primaire, diazotant le colorant amido-azoïque formé et couplant avec un autre constituant comme la résorcine, le naphtol, la m-phénylènediamine, la β-phénylnaphtylamine, etc.

(1) Page 66 des brevets de 1897. — (2) Page 156 des brevets de 1896. — (3) Page 145 des brevets de 1897.
(4) Page 63 des brevets de 1897.

2° En unissant un colorant mono-azoïque approprié avec le diazodérivé d'une base amido-ammonium.

3° En unissant un azoïque capable de fixer encore un diazo et contenant un résidu de base amido-ammonium parmi ses constituants avec un diazodérivé.

Les colorants ainsi obtenus se dissolvent dans l'eau en violet ou rouge brun et teignent les fibres en nuances analogues.

Procédé de préparation de couleurs azoïques basiques. « Farbenfabriken » Friedr. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, n° 95546, du 7 juillet 1895).

Si l'on traite une couleur azoïque, contenant un hydroxyle libre, par de l'aldéhyde formique en présence d'une amine grasse secondaire, suivant les indications des brevets 89979 et 92309 (1), on fixe dans la molécule colorante le groupe :

$$— CH^2 — Az \langle {}^{R}_{R}$$

Cette molécule acquiert par là le caractère d'un colorant basique.

Les produits obtenus par ce procédé teignent le coton mordancé au tannin en nuances vives et stables aux acides, peu différentes comme teinte de celle des azoïques d'où ils dérivent.

Couleurs anthracéniques vertes contenant de l'azote. « Farbenfabriken » Friedr. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, n° 95547, du 11 mars 1896).

Le brevet n° 91152 décrit la préparation par condensation de leuco-oxyanthoaquinones avec les bases aromatiques primaires. Par oxydation on transforme facilement ces leucodérivés en matières colorantes correspondantes, identiques à celles du brevet 91150. L'oxydation peut être réalisée de diverses façons, par exemple par le bioxyde de manganèse en liqueur sulfurique, ou par l'oxygène atmosphérique, par barbottage d'air dans la solution alcaline du leucodérivé.

Procédé de préparation de couleurs azoïques au moyen d'acide β_1-éthylamido-α_3-naphtol β_4-sulfonique. Farbwerk Muhlheim, anciennement A. Leonhardt et Cie à Muhlheim. — (Br. allemand n° 95624, du 11 juillet 1895).

L'acide β_1 éthylamido-α_3 naphtol β_4 sulfonique offre beaucoup d'intérêt comme constituant de couleurs azoïques. Celles-ci se distinguent à la fois par la pureté de leur nuance et par leur affinité pour la fibre végétale.

Les couleurs disazoïques les plus intéressantes de cette série sont celles qui comportent l'α-naphtylamine comme constituant intermédiaire et l'acide éthylamidonaphtolsulfonique comme constituant final. Les disazoïques secondaires ainsi formés teignent en nuances violettes à fleur bleue ; leur affinité pour le coton ne le cède en rien à celle des couleurs tétrazoïques connues auxquelles ils sont supérieurs comme beauté et solidité.

L'acide éthylamidonaphtolsulfonique dont il est question ici se prépare en partant de l'éthyl-β-naphtylamine, ou mieux de ses acides α_3 ou β_4 monosulfoconjugués.

Procédé de préparation de vert de quinizarine sulfoconjugué. Addition au brevet n° 91150. « Farbenfabriken » Friedr. Bayer et Cie Elberfeld. — (Br. allemand, 95625, du 21 janvier 1897).

Par condensation de l'acide quinizarinesulfonique avec la p-toluidine d'après le procédé du brevet principal, on obtient un produit impur, de nuance terne ; la réaction est beaucoup plus nette lorsque l'on part de l'acide leucoquinizarinesulfonique.

Nous réduisons donc d'abord l'acide quinizarinesulfonique, et c'est le leucodérivé que nous condensons avec la p-toluidine. Par oxydation du produit de condensation, nous le transformons en vert de quinizarine sulfoconjugué.

Procédé de préparation de couleurs safraninazoïques. Leopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. allemand, n° 95668, du 17 mars 1897).

La combinaison des diazosafranines avec les sels des anilines dialcoylées, conduit à des couleurs azoïques rouges violettes. La réaction est autre lorsqu'on opère en présence d'acides organiques ; ce sont des couleurs bleues vertes, et même bleues foncées, qui prennent naissance dans ce cas. Ces nouveaux pigments sont bien solubles dans l'eau ; ils teignent le coton tanné en nuances solides au lavage et au foulon, assez résistantes à la lumière ; ils sont suffisamment stables à des températures assez élevées pour pouvoir être fixés par le vaporisage, et surpassent à ce point de vue toutes les azosafranines déjà connues.

Procédé de préparation de p-amidophénol. Henri Raymond Vidal à Paris. — (Br. allemand, 95755, du 12 mars 1897).

Lorsqu'on fait agir sur l'oxyazobenzène ou le p-nitrophénol le sulfure de sodium seul, on obtient toujours, à côté du p-amidophénol, des proportions importantes de composés accessoires. La proportion de ces derniers diminue beaucoup, et le rendement en p-amidophénol s'élève d'autant, lorsqu'on opère la réduction avec des mélanges en proportions convenables d'hydrate et de sulfure de sodium.

Procédé de préparation d'un acide p-diméthylamidobenzaldéhydesulfonique, Kalle et Cie à Biebrich. — (Br. allemand, 95829, du 31 mai 1896).

On traite par l'acide sulfurique fumant le p-diméthylamidobenzaldéhyde à environ 170° C. On isole l'acide sulfonique formé par l'intermédiaire de son sel de calcium. Cet acide se prête, comme le produit non-sulfoconjugué, à la préparation de couleurs de la série du triphénylméthane.

---

(1) Pages 137 et 148 des brevets de 1897.

Procédé de préparation d'acides sulfiniques aromatiques. FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 95830, du 13 novembre 1896).

On obtient, par une suite de réactions nettes, des acides sulfiniques, lorsqu'on diazote des amines aromatiques primaires en solution sulfurique et qu'on traite ces solutions diazoïques, saturées d'acide sulfureux, par la poudre de cuivre (1). Il est probable qu'il se forme d'abord un sulfite du diazodérivé, qui perd, sous l'action réductrice de l'acide sulfureux ou du cuivre, un atome d'oxygène en même temps que son azote diazoïque.

Les acides sulfiniques formés peuvent être employés à la production de matières colorantes.

Couleurs bleues thiaziniques, « FARBWERKE » MEISTER, LUCIUS et BRUNING à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 95738, du 15 janvier 1897.)

On a décrit dans le brevet n° 94502 (2) une couleur bleue thiazinique acide obtenue avec l'acide p-amidodiméthylanilinethiosulfonique et le jaune de naphtol S On donne naissance à une matière colorante analogue, de propriétés générales très voisines, en combinant de la même manière l'acide diamido-α-naphtolsulfonique avec l'acide p-amidodiméthylanilinethiosulfonique. La nuance est un peu plus bleutée que celle du dérivé du jaune de naphtol S.

Couleurs jaunes et jaunes-brunes dérivées de la benzoïne. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. Ludwigshafen. — (Br. allemand, 95739, du 23 avril 1897.)

La benzoïne se condense en solution sulfurique avec les acides oxycarboniques aromatiques, comme l'acide gallique ou l'acide dioxybenzoïque symétrique pour donner naissance à des couleurs jaunes. Celles-ci donnent, notamment sur laine chromée, des teintures d'une extraordinaire résistance au foulage.

Couleurs trisazoïques substantives. LEOPOLD CASSELLA et Cie à Francfort. — (Br. allemand, 95757, du 10 juillet 1896).

Une classe particulière de colorants trisazoïques, dérivés de la benzidine, résulte, comme on l'a montré dans le brevet n° 66351 (3), de l'emploi de l'acide amidonaphtolsulfonique H sous forme de dérivé mono-azoïque. C'est à ce type de couleurs que se rattache notamment le vert de diamine dont on connaît le grand intérêt technique.

Nous avons étendu ce procédé et obtenu des combinaisons également solides au foulage lorsqu'au lieu des monoazodérivés de la nitraniline, de l'acide sulfanilique, etc., employés jusqu'ici, on emploie les diazo-aldéhydes, les acides diazobenzoïques et leurs dérivés.

Les couleurs trisazoïques ainsi obtenues peuvent être fixées on transformées en laques par un traitement ultérieur de la fibre par les chromates. Les nuances varient du bleu au vert et au noir.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques au moyen de la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol. DAHL et Cie à Barmen. — (Br. allemand, 95758, du 20 juillet 1897.)

On sait que la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol se combine en solution acétique avec les diazodérivés ; cette réaction fait l'objet du brevet n° 79583 (page 165 des brevets de 1895). On obtient de même, avec le nitroso β-naphtol-bisulfite de sodium et les tetrazodérivés du diphényle, ditolyle, etc., des composés qui contiennent encore un groupe diazo actif. Ces composés intermédiaires, saturés au moyen de l'un des acides oxysulfoniques ou amidosulfoniques usuels, fournissent des dérivés disazoïques qui teignent le coton en bains alcalins. Les nuances ainsi obtenues virent par traitement au moyen de certains sels métalliques, en d'autres nuances extraordinairement solides, généralement brunes.

Procédé de préparation de diamido-éthényldiphénylamidine. AXEL AUBERT à Torda et ERNST TAUBER à Berlin. — (Br. allemand, 95987, du 4 avril 1897).

En essayant de réduire la dinitro-éthényldiphénylamidine, Biedermann (4) n'a obtenu que de la p-phénylènediamine. Les auteurs ont reconnu que lorsqu'on évite l'emploi d'un acide fort et qu'on opère la réduction en milieu alcalin ou faiblement acétique, il se forme nettement de la diamido-éthényldiphénylamidine.

Cette base est en petits cristaux blancs qui ont tendance, lorsqu'ils sont à l'état impur, à se colorer en rose ou en jaune. Le point de fusion n'est pas très net ; dans le tube capillaire il y a tassement vers 130° et fusion complète à 145°. Elle est destinée à la préparation de couleurs azoïques.

Procédé de préparation simultanée de p-nitrophénétol et d'acide nitrotoluènesulfonique. Addition au brevet, n° 91314 (5). SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, anciennement GILLIARD, P. MONNET et CARTIER à Lyon. — (Br. allemand, 95965, du 29 décembre 1895).

Lorsqu'au lieu de dédoubler la dinitrodérivé de l'éther phénol-p-toluènesulfonique, décrit dans notre brevet principal, par un alcali aqueux, on l'attaque par un alcoolate ou une solution alcoolique d'hydrate alcalin, on obtient directement du p-nitrophénétol et de l'o-nitrotoluènesulfonate alcalin ; en même temps que la saponification, il y a dans ce cas éthérification, d'où la formation simple et économique de p-nitrophénétol.

Couleur amido-azoïque dérivée de l'acide amidonaphtolsulfonique G, du brevet n° 53076. Addition au brevet n° 91283 (6). « FARBWERKE », MEISTER, LUCIUS et BRUNING à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 95856, du 16 janvier 1896).

Lorsqu'on emploie, au lieu des nitramines énumérées dans le brevet principal, l'acide p-nitraniline-o-sulfonique, que l'on unit son dérivé diazoïque avec l'acide p-amidonaphtolsulfonique et que l'on réduit le colorant nitro-azoïque formé, on obtient une couleur amido-azoïque intéressante. Cette couleur donne sur laine, déjà à la dose de 1 %, un beau rouge bleuté, insensible aux alcalis.

(1) *Berichte d. d. chem.* G. 23 p. 1218 et 25 p. 1086. — (2) Page 59 des brevets de 1898. — (3) De 1893.
(4) *Berichte, d. d. ch. Ges.* 7, p. 541.— (5) Page 143, des brevets de 1897.— (6) Page 143, des brevets de 1897.

Préparation de couleurs polyazoïques au moyen de l'acide $\alpha_1\beta_1$ amidonaphtol $\beta_2\beta_4$ disulfonique. Leopold Cassela et Cie, à Francfort. — (Br. allemand, 95988, du 29 août 1894).

De même que les acides amidonaphtolsulfoniques H et γ, l'acide $\alpha_1\beta_3$ amidonaphtol $\beta_2\beta_4$ disulfonique peut donner naissance à des couleurs polyazoïques intéressantes pour l'industrie.

Avec le tétrazodiphényle et ses analogues il donne des couleurs noires.

Si l'on fait réagir en solution alcaline molécules égales d'un tétrazodérivé et d'acide $\alpha_1\beta_3$ amidonaphtol $\beta_2\beta_4$ disulfonique, il se forme un composé intermédiaire actif qui peut être soit directement combiné à des constituants appropriés pour engendrer des colorants disazoïques mixtes, soit diazoté à nouveau et saturé alors par deux molécules de phénol, d'amine ou d'acides sulfoniques ou carboniques dérivés.

Les couleurs dérivées du nouvel acide sont plus solubles à l'eau que celles obtenues suivant le brevet 55648, au moyen de l'acide p-amidonaphtolsulfonique, et donnent par suite de meilleurs résultats dans les appareils de teinture mécanique.

Perfectionnement dans la préparation des colorants polyazoïques dérivés de l'acide γ-amidonaphtolsulfonique. Addition au brevet, n° 64398, du 13 octobre 1889. Leopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. allemand, 95989, du 6 décembre 1894).

Parmi les deux groupes diazoïques libres du tétrazodérivé intermédiaire décrit dans le brevet n° 64398, de la forme :

p-diamine ⟨ Az = Az — Acide γ-amidonaphtolsulfonique — Az = Az
Az = Az

c'est le groupe diazoïque du résidu amidonaphtolsulfonique qui est de beaucoup le plus actif. Cette circonstance donne le moyen de saturer chacun des groupes de cette molécule asymétrique par tel constituant que l'on veut.

On arrive notamment à des couleurs intéressantes en saturant le diazo actif du résidu γ-sulfonique par un constituant sulfoconjugué et le diazo du résidu p-diamine par un constituant non-sulfonique. Malgré la grande solubilité de pareilles combinaisons, leur intensité colorante et leur solidité au lavage sont remarquables.

Elles teignent le coton non mordancé en noir foncé.

Procédé de préparation de l'$\alpha_1\beta_2$ dinitronaphtaline (dinitronaphtaline γ) « Farbwerke », Meister Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand, n° 96227, du 21 avril 1897).

La p-dinitronaphtaline de Liebermann et Hammerschlag [1], reconnue comme $\alpha_1\beta_2$ dinitronaphtaline, s'obtient lorsqu'on nitre l'α-nitronaphtaline en solution sulfurique à des températures inférieures à 0°C.

Procédé de préparation d'une base cristallisée fondant à 216° au moyen de la tolidine et de l'aldéhyde formique et matières colorantes dérivées. Kinzlberger et Cie à Prague. — (Br. allemand, 96104, du 6 juin 1895).

Si l'on fait agir le formaldéhyde sur la tolidine, suivant les indications du brevet anglais, n° 5143, de 1894, ou du brevet allemand, n° 66737, on obtient un produit de réaction basique, incristallisable et d'où il est difficile d'isoler une substance caractérisée.

Il en est autrement lorsqu'on augmente la proportion d'aldéhyde. Dans ce cas on isole sans peine une base cristallisable, dont le sulfate, également bien cristallisé, est peu soluble dans l'eau, surtout aiguisée d'acide sulfurique.

La nouvelle base, qui fond à 216°, donne un tétrazodérivé avec lequel on prépare des couleurs coton très belles et vives, dont les bains s'épuisent à fond.

Procédé de préparation de couleurs bleues, teignant sur mordants, au moyen de dinitroanthraquinone. « Farbenfabriken », Friedr. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand, 96197, du 18 septembre 1892).

On sait qu'en chauffant la dinitro-anthraquinone avec de l'acide sulfurique fumant, on donne naissance à des couleurs solubles à l'eau et teignant sur mordants. (Brevet n° 6526 de 1887). Toutefois cette réaction n'est pas nette. Les couleurs obtenues sont ternes, peu intenses, et par suite de faible intérêt technique.

Nous avons trouvé depuis que les résultats sont meilleurs lorsqu'on traite la dinitroanthraquinone par le sesquioxyde de soufre ou par une dissolution de soufre dans l'acide sulfurique fumant, à des températures moins élevées.

Au lieu des colorants solubles du brevet n° 6526, il se forme dans ce cas des couleurs insolubles qui montent en nuances très belles et vives sur la laine chromée.

En opérant avec une dissolution de soufre dans de l'acide sulfurique fumant à 10-50 °/₀ d'anhydride, il convient de chauffer à des températures de 100° C. au plus.

Procédé pour développer sur fibre un azoïque noir avec le β-naphtol et la diamidodiphénylamine. Kinzlberger et Cie, à Prague. — (Br. allemand, 95205, du 23 juin 1896).

Notre invention repose sur cette observation que les diazodérivés, qui contiennent un groupe imido dans la position para, par rapport au groupe diazo, sont d'une grande stabilité relative. Parmi ces diazodérivés, nous signalerons notamment la tétrazo-p-p-diphénylamine qui développe du noir sur fibre imprégnée au β-naphtol sodique. Ce noir devient très stable à la lumière lorsqu'on passe ensuite en vitriol bleu bouillant.

(1) *Berichte, d. d. c. G.* 9, p. 333.

Procédé pour préparer des tissus avec plis et saillies. VICTOR CREPET à Lyon. — (Br. allemand, 95331, du 15 avril 1897).

Pour produire des plissures et saillies permanentes, on pique le tissu dans divers sens avec une machine à coudre spéciale qui forme les replis voulus et les maintient par des points espacés. Suivant les motifs ainsi faufilés on forme les plis ou saillies et expose la pièce à l'action de la vapeur d'eau. Après vaporisage et apprêt s'il y a lieu, on enlève la faufilure.

Procédé pour moirer les tissus par mercerisage. PAUL DOSNE, à Aglie (Italie). — (Br. allemand, n° 95482, du 19 février 1897).

Le tissu doit comporter des rayures de diverses couleurs venues de tissage ou d'impression, en bandes d'égale largeur. On y imprime des réserves en bandes de même largeur en donnant au tissu un mouvement de droite et de gauche de manière à ce que les bandes-réserves chevauchent en tous sens les bandes de couleur.

Le moiré se développe par mercerisage du tissu ainsi préparé.

Procédé pour obtenir sur la fibre végétale des laques, solides au tannin et à l'antimoine, des couleurs polyazoïques basiques. « FARBWERKE », MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, n° 95718, du 1er octobre 1896.)

Pour teindre en nuances solides avec les colorants polyazoïques basiques contenant, parmi leurs constituants, une base ammonium aromatique, de l'amidobenzylamine ou un de ses dérivés, on peut : soit mordancer d'abord la fibre végétale dans un bain monté avec un sel d'antimoine et du sel marin ou du sel de Glauber, ajouter ensuite le tannin ou passer dans un bain tannique, additionné de sel marin ou de sulfate de soude et teindre ensuite ; soit passer d'abord dans le bain colorant et fixer la couleur par des traitements successifs avec les mêmes mordants.

Les couleurs monoazoïques basiques, dérivées des diazosafranines se teignent de la même manière que les polyazoïques ci-dessus.

Comme exemples de colorants auxquels ce mode de teinture (qui n'est pas nouveau !), est applicable, le brevet cite :

1° Le rouge obtenu avec le diazodérivé du m-amidotriméthylphénylammonium, la m-toluidine et le β-naphtol.

2° Un bleu foncé obtenu avec la diazosafranine, le β-naphtol et la m-toluylènediamine.

3° Un vert avec les colorants ;

a) diazo-diéthylsafranine et diméthylaniline.

b) m-amidotriméthylphénylammonium, o-chlor-m-toluidine et éthylphénylpyrazolon.

Procédé de chlorage de la laine. « FARBWERKE », MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 95719, du 19 février 1897.)

Dans une chambre doublée de plomb, on suspend la laine séchée à l'air ou humide, et l'on y dirige du gaz chlore, en proportion telle qu'il y ait 5 à 25 litres de ce gaz par kilogramme de laine. Après une demi-heure on extrait la fibre. Elle a subi par ce traitement les mêmes modifications qu'elle éprouve sous l'action des solutions de chlorure de chaux acidulées, c'est-à-dire qu'elle possède plus d'aptitude à fixer les couleurs, qu'elle a pris de la transparence, de l'éclat, de la main, qu'un passage ultérieur en bain de savon lui communique une apparence et un toucher plus soyeux. Elle a perdu en même temps la propriété de se feutrer par le foulage, sans cependant avoir pris le ton jaune que lui donne le traitement usuel.

Il va sans dire qu'il faut, dans l'application de ce procédé, éviter avec soin l'excès de chlore qui détruit la fibre en la transformant en une substance blanchâtre, d'apparence gélatineuse, comme l'ont montré Knecht et Milner (1).

Procédé pour fixer les couleurs azoïques substantives en impression. VICTOR GERNHARDT, à Iwanowo-Wosnessensk (Russie). — (Br. allemand, 95826, du 3 janvier 1896.)

La colle (gélatine), ne devient insoluble, sous l'action des composés aluminiques, comme l'aluminate de sodium, qu'après dessiccation et vaporisage. Cette circonstance permet d'employer la gélatine dans les couleurs d'impression. On mélange, par exemple, une solution de gélatine avec de l'aluminate de sodium, ajoute la matière colorante substantive, éventuellement de l'huile pour rouge turc et un épaississant comme la gomme adragante. La couleur imprimée et vaporisée est solide au lavage et au savon.

Procédé pour produire des enlevages en blanc ou des dégradations sur le rouge de nitraniline ou autres couleurs azoïques insolubles. « FARBWERKE », MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 95827, du 5 avril 1896.)

On imprime sur le tissu teint en azoïque insoluble un rongeant contenant une substance pouvant servir de solvant à cet azoïque et un sel d'étain comme réducteur. On détermine l'action de ces agents par le vaporisage habituel.

Comme solvant on emploie : des glycérides d'acides volatils ou non, acétines, chlorhydrines, tartrines, tartracétine, des alcools peu volatils, comme l'alcool amylique, la glycérine, des acides organiques, par exemple l'acide lévulique, l'acide diéthyltartrique, des éthers organiques, comme l'éther lévulique, le citrate triéthylique, etc. On sait que, pour les colorants azoïques solubles, on a proposé pour enlevage le mélange de glycérine et de zinc-bisulfite (hydrosulfite) (2).

---

(1) *Journal of the Society of chemical Industry*, 1892, p. 131.

(2) Voir *Faerberzeitung*, 1894-95, p. 249.

Procédé de décreusage et de lavage des fibres ou tissus au moyen d'amines, de phénols ou d'hydrocarbures aromatiques. « Neue Augsburger Kattunfabrik », à Augsbourg. — (Br. allemand, 95692, du 10 janvier 1897.)

Nous avons reconnu que l'on peut remplacer les bains de savon pour le lavage des tissus imprimés par des solutions très étendues de phénol ou de crésol (1 pour 4 000 d'eau).

Même les tissus préparés aux mordants gras, un peu jaunes et imprimés, donnent avec ces bains des blancs parfaits.

Au lieu de phénol, on peut employer dans des conditions analogues de l'aniline.

On obtient, avec 1 kilogramme de ces agents, le même effet détersif qu'avec 16 kilogrammes de savon. Éventuellement, on peut employer des bains de savon faibles, remontés avec du phénol, une amine ou un hydrocarbure aromatique. On peut aussi ajouter ces substances, en doses convenables, aux mordants gras avec lesquels on imprègne le tissu.

Procédé pour donner aux tissus l'apparence de saillies en relief. Scheurer, Lauth et Cie, à Thann (Alsace). — (Br. allemand, 95900, du 30 janvier 1896.)

On imprime sur le tissu des raies ou dessins de sels tungstiques ou molybdiques, notamment de tungstates ou molybdates alcalino-terreux, par exemple barytiques. On peut imprimer en même temps des matières colorantes, comme des sels de couleurs basiques.

Les parties imprimées ressortent sur le fond d'une façon si particulière que le tissu a l'apparence d'une étoffe frappée, possédant de véritables reliefs.

Procédé de préparation de dissolutions de matières colorantes pour obtenir des couleurs d'impression avec des couleurs artificielles neutres ou basiques et l'acide lactique. C. H. Boehringer et fils, à Nieder-Ingelheim s/Rh. — (Br. allemand, 95828, du 30 avril 1896.)

Avec le concours de l'acide lactique il est possible d'obtenir des dissolutions concentrées de colorants neutres ou basiques des groupes azoïques, du triphénylméthane, du diphénylméthane, des thiazines, des azines, tels que : écarlate, bleu d'indoïne, violet de méthyle, bleu victoria, bleu de méthylène, safranine, induline.

Exemple : On dissout facilement et entièrement 20 grammes d'induline dans 80 grammes d'acide lactique à 50 $^0/_0$ en chauffant vers 80-90° C.

Les solutions ainsi obtenues sont épaissies au moyen d'empois d'amidon, d'adragante, additionnées de tannin et d'acide acétique ou d'autres constituants usuels des couleurs d'impression.

Procédé pour obtenir sur la laine des couleurs solides aux alcalis, au foulage et à la lumière. « Farbwerke », Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 95942, du 27 novembre 1896.)

Dans un brevet précédent nous avons montré qu'on obtient des nuances brunes très solides sur laine en oxydant les couleurs constituées par le diazodérivé d'un acide 1,8-amidonaphtolsulfonique et l'α-naphtylamine.

Les matières colorantes de constitution comparable, formées en unissant l'α-naphtylamine avec le diazodérivé d'un acide amidophénolsulfonique ou amidocrésolsulfonique dont les restes hydroxyle et amido occupent des positions voisines, par exemple :

l'acide 2-amido 1-phénol 4-sulfonique ;
l'acide 3-amido 2-crésol 5-sulfonique, etc. ;

jouissent de propriétés analogues.

On peut les oxyder sur fibre pour obtenir de belles nuances brunes. Elles s'emploient avec plus de facilité que les couleurs à base d'acide amidonaphtolsulfonique et donnent, en raison de leur plus grande solubilité, des teintures bien égales.

Procédé de mordançage de la laine au moyen d'acide borylsulfurique ou de ses sels. Gustave Eberle, à Stuttgart. — (Br. allemand, n° 95986, du 3 janvier 1897.)

L'acide borylsulfurique, préparé suivant les indications du brevet n° 57964 en faisant agir l'acide sulfurique ou un sulfate acide sur l'acide borique ou un borate, jouit, à l'égard des fibres, de propriétés analogues à celles de l'acide tartrique. L'effet produit par ces deux acides est absolument comparable, par exemple, pour le mordançage de la laine en chrome par le bichromate ou en alumine par le sulfate d'aluminium et l'acide tartrique ou un tartrate, ou l'acide borylsulfurique, ou le borylsulfate de sodium.

Ce procédé de mordançage s'applique notamment pour la teinture de la laine en brun ou bleu d'anthracène, orangé d'alizarine, extrait de bois jaune, etc.

Procédé pour imiter les tissus bigarrés, teints en chaîne, au moyen de couleurs azoïques développées sur la fibre. Paul Dosne, à Aglié (Italie). — (Br. allemand, 96017, du 19 décembre 1896.)

On imprègne le fil destiné à la chaîne avec l'un des constituants d'un azoïque insoluble, par exemple avec une solution sodique de β-naphtol. Après tissage, on applique l'autre constituant, par teinture ou impression.

Dans l'exemple choisi, on produira un écarlate en passant le tissu en solution de diazo-paranitraniline. On pourra ensuite teindre la trame en jaune au moyen de chrysophénine, en autres nuances par des colorants convenablement choisis.

On obtiendra les effets les plus variés en imprimant sur le tissu à chaîne imprégnée des compositions à bases de divers azoïques.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé de fabrication de matières colorantes noires directes pour coton, obtenues par la fusion de la dinitraniline 1 : 2 : 4 et 1 : 2 : 6 avec du soufre et des sulfures alcalins, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 270135. — 1er septembre 1897. — 21 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une couleur remplaçant le noir soluble Vidal qui ne teignait pas sur bain froid, consistant à chauffer la dinitraniline 1 : 2 : 4 et 1 : 2 : 6 avec des sulfures alcalins et du soufre.

Description. — Chauffer 18 kilogrammes de sulfure de sodium et 7 kilogrammes de soufre à 150° C. dans un vase en fer sur bain d'huile. Le soufre étant dissous et la fonte commençant à bouillir, ce qui nécessite une demi-heure environ, introduire 6 kilogrammes de dinitraniline. Chauffer quatre heures à 180-190° C. On sort le mélange, on le grille au four dans un vase plat à 230° C. — 240° C. Il reste une masse poreuse soluble dans l'eau en vert sale.

Fabrication de nouveaux dérivés polyazoïques, par Rod. Geigy, à Bâle, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 270151. — 2 septembre 1897. — 21 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux composés intermédiaires en combinant un tétrazo de la formule générale suivante — Az = Az — P — Az = Az — acide γ-amidonaphtolsulfonique — Az = Az — en solution acide avec 1 molécule d'une métadiamine et de m-amidophénol ou de résorcine. On peut remplacer l'acide γ amidonaphtolsulfonique par ses analogues.

Description. — Diazoter 18.5 kilogrammes de benzidine, combiner avec 24 kilogrammes d'acide γ-amidonaphtolsulfonique en solution alcaline, aciduler avec un excès d'acide chlorhydrique diazoter avec 7 kilogrammes de nitrite, ajouter ensuite à la solution acide obtenue une solution de 12 kilogrammes de m-toluylènediamine. Après avoir remué quelques heures, la formation du composé intermédiaire est terminée.

Préparation de colorants du bleu au vert solubles dans l'eau, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 270584. — 18 septembre 1897. — 7 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de matières colorantes bleues basiques en faisant agir les combinaisons diazoïques des dialkylsafranines asymétriques sur des quantités moléculaires d'α-naphtylamine (*Monit. Scient.* 1886-984-5.)

Description. — *Exemple.* — 8 kilogrammes de diéthylphénosafranine obtenus par oxydation d'un mélange de 1 molécule de p-amidodiéthylaniline + aniline sont dissous dans 500 litres d'eau, et diazotés avec 8 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 33 °/₀ et 1,4 kil. de nitrite de sodium. La solution bleue diazoïque est introduite dans une solution de 2,8 kil. d'α-naphtylanine dans 2,3 kil. d'acide chlorhydrique (ou une quantité équivalente d'un autre acide) et 250 litres d'eau. Après quelques heures le colorant ainsi obtenu est précipité par le sel marin, filtré, pressé et séché.

Production de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant, par Fabrique de couleurs d'aniline ci-devant Gerber et Cie à Bâle, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 270663. — 22 septembre 1897. — 10 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner 1 molécule de tétrazo des p-diamines avec 1 molécule d'o-toluidine en solution acétique, à diazoter le produit intermédiaire, combiner avec tétrazo en solution alcaline ou acide. 1° Soit avec 2 molécules de dérivés sulfonés ou carbonylés des amines, phénols, naphtols, dioxynaphtalines, amido-naphtol. 2° Soit avec 1 molécule de colorant monoazoïque résultant de la combinaison d'un diazo avec de l'acide amidonaphtoldisulfonique ou tout autre, recombiner avec 2 groupes diazos appartenant à des molécules différentes et 1 molécule d'une amine, phénol, naphtol, etc., ou leurs dérivés sulfonés ou carbonylés.

Fabrication sans calcination de noirs en poudre, applicables comme matières colorantes, par Strobentz et Fried, rep. par Assi et Genès. — (Br. 270655. — 21 septembre 1897. — 10 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger à des matières carbonifères telles que la lignite, des matières organiques comme le tannin, l'acide gallique, et des sels métalliques, plus spécialement le sulfate et le chlorure de fer.

Procédé de fabrication de matières colorantes solubles dans les alcalis de la série du triphénylméthane. Cert. d'add. au brevet pris le 8 juillet 1897, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 268558. — 15 octobre 1897. — 1er février 1898.)

Objet du brevet. — Modification au brevet principal consistant à préparer une matière colorante brune en appliquant le procédé du brevet indiqué à l'acide 1 : 3 : 6 : méthoxynaphtaline disulfonique et en transformant le leucodérivé en matière colorante nouvelle.

Cert. d'add. du 17 novembre 1898. — 2 mars 1898. — (Br. 268558.)

Objet du brevet. — Même revendication que ci-dessus, avec cette différence que l'on n'indique pas la nuance de la matière colorante obtenue.

Cert. d'add. du 17 novembre 1897. — 2 mars 1898. — (Br. 268558.)

Objet du brevet. — Emploi de benzhydrols contenant le groupe benzyle au lieu du groupe alcoylé.

Procédé de fabrication de matières colorantes disazoïques primaires en partant de l'acide amido-naphtoldisulfonique (K), par Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 271070. — 7 octobre 1897. — 24 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir 1 molécule d'acide amidonaphtoldisulfonique K, sur la matière colorante monoazoïque obtenue en traitant cet acide K, par : 1° du diazobenzol ; 2° de l'α-diazonaphtaline ; 3° du diazoazobenzol ; 4° du nitrodiazobenzol ; 5° de l'acide diazobenzylsulfonique, en présence d'un acide minéral, et d'une nouvelle molécule des diazos mentionnés 1 à 3.

Obtention de colorants se fixant sur mordants métalliques, par Dr Gassmann et Ruch et Cie à Pantin (Seine), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 271157. — 9 octobre 1897. — 25 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le diazo dérivé de la métanitrotoluidine (les dérivés de l'aniline ne donnent que des colorants brun-jaune sans valeur), de la métanitroparaxylidine, de l'acide métanitrorthotoluidine-métasulfonique diazoté, avec les acides hydroxylés ou ortho-hydroxylés tels que les acides salicylique, α et β oxynaphtoïques, gallique, pyrogallique, les dihydroxynaphtaline 1,2, les sulfos et dérivés carboxylés, excepté l'acide gallique sulfonique. On peut employer les sulfos de nitramines. On les sulfone ensuite avec 3 parties d'acide sulfurique à 23 °/₀ d'anhydride.

Description. — Exemple. 15,2 kil. de nitroorthotoluidine 3 : 2 : 1, sont diazotés avec 7,2 kil. de nitrite et 3,40 kil. d'acide chlorhydrique. Verser le diazo dans une solution de 13,8 kil. d'acide salicylique, 45 kilogrammes de soude et 100 litres d'eau.

Procédé pour la production de colorants par l'action du chlorure de soufre sur les amido-phénols, par manufacture lyonnaise de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 271388. — 16 octobre 1897 — 2 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les chlorures de soufre S^2Cl ou S^2Cl^2 sur les amido-phénols.

Description. — Exemple. Chauffer à 70° C. 50 kilogrammes d'amido-phénol, 150 kilogrammes de chlorure de soufre dans un réfrigérant à reflux, élever la température à 190°—200° C. Il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le produit noir obtenu est traité par l'eau bouillante, puis par la soude et évaporé. Il donne une solution noir-bleu, teint directement, surtout en bain de sel, le coton non mordancé en bleu-noir intense.

Procédé de production de nouvelles matières colorantes de la série des safranines, par Société dite actien Gesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 271572. — 22 octobre 1897. — 7 février 1898.)

Objet du brevet. — D'après O. Fischer et Hepp (Ber. 361-27-52. Année 1896), si l'on chauffe les iso-rosindulines avec de l'aniline en présence d'acide chlorhydrique, on introduit un groupe anile qui est en position ortho par rapport au groupe imide.

Az = AzH ; Az ; C^6H^5 ⟶ AzH.C^6H^5 ; Az — AzH ; Az ; C^6H^5

Iso-Rosinduline. Anilido-Rosinduline.

Si l'on remplace l'isorosinduline par des combinaisons d'amines tertiaires comme le bleu neutre, etc., il n'y a pas réaction ; cependant ce bleu peut entrer en réaction avec l'ammoniaque et certaines amines primaires, mais le produit n'est pas identique au précédent, la substitution se fait dans le noyau naphtalinique, de telle sorte que les safranines ou rosindulines sont substituées symétriquement.

$$\text{Az}\langle\ \rangle\text{AzR.R'OH}\ (\text{Az},\ \text{R}) + H^2Az + H^2O = 2H^2O + \langle\ \rangle\text{AzR.R'}\ (\text{Az},\ \text{AzH'},\ \text{R'})$$

R et R' représentent des radicaux aliphatiques.

Description. — Chauffer 20 parties de carbonate d'isorosinduline, préparé avec la nitrosodiméthylaniline et l'éthylnaphtylamine β, avec 100 parties d'alcool, 50 parties d'ammoniaque à 10 °/₀ pendant 6 heures en vase clos, à 150° C. — 160° C. On isole le colorant après distillation de l'alcool, à l'état de chlorozincate. Teint le coton tanné en rouge bleuâtre clair.

Production de matières colorantes disazoïques noires, par Société dite actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br 271609. — 23 octobre 1897. — 7 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à copuler les dérivés disazoïques d'un sulfo de la p-amido-diphénylamine ou de ses homologues avec l'α naphtylamine, à rediazoter le produit ainsi obtenu et copuler avec un composant tel que l'acide naphtolsulfonique si en premier lieu on s'est servi d'un acide mono ou disulfonique, ou avec le β naphtol si en premier lieu on s'est servi d'un disulfo.

Procédé de fabrication de couleurs, par Stoop, directeur de la Société dite Dordtsche Petroleum Maatschappy, Dœlen street, 12, Amsterdam (Hollande), rep. par Thirion. — (Br. 271762. — 29 octobre 1897. — 10 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de couleurs, principalement d'encres d'imprimerie, consistant dans l'emploi de l'huile de Grisée provenant de Grisée près de Sœraboya (Java) qui se distingue des huiles minérales par ses propriétés siccatives. On l'emploie avec addition de benzine ou bien on l'épure en la maintenant quelque temps à 70°-80° C. On la mélange ensuite aux substances colorantes sans addition d'huile de lin ou autres huiles grasses ou bien d'autres siccatifs.

Procédé de préparation de la paranitroorthoanisidine et de la métanitroorthoanisidine ainsi que des colorants qui en dérivent, par Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse (Alsace), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 271908. — 4 novembre 1897. — 16 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation des dérivés nitrés que l'on obtient, d'après Mulhœuser, par l'action de l'acide nitrique sur la solution acétique d'orthoacétaniside.

Description. — 20 kilogrammes d'orthoacétaniside sont ajoutés à un mélange de 120 kilogrammes d'acide nitrique à 38° B. et 100 kilogrammes d'acide acétique cristallisable, à froid. Après quelques minutes la réaction est terminée, on précipite par l'eau et on lave. La nitroorthoacétaniside se précipite. Rendement 66 $^0/_0$ de paranitro dérivé et 34 $^0/_0$ de métanitro dérivé ; 2° 200 kilogrammes d'acide azotique à 41° B. 12 kilogrammes d'acétoaniside sont mélangés et maintenus à 25°-40° C. de manière à éviter la séparation des deux produits. Rendement 75 $^0/_0$ de paranitrodérivé, 25 $^0/_0$ de méta ; 3° 50 kilogrammes acide azotique à 46°,5, verser lentement 15 kilogrammes d'acétaniside à une température de 10° à 40°. Rendement 71 $^0/_0$ de para dérivé, 23 $^0/_0$ de méta et 6 $^0/_0$ de binitroorthoacétaniside. Pour éviter la formation du dérivé para on opère ainsi : Dissoudre à froid 10 kilogrammes d'acétoorthoaniside dans 40 kilogrammes acide sulfurique à 66° B. et 10 kilogrammes d'acide acétique cristallisable, refroidir à 0° C. Ajouter lentement en agitant un mélange de 8,400 kil. d'acide nitrique à 40° B. dilué dans 16,800 kil. d'acide sulfurique à 66° Bé. Verser dans l'eau, laver le dérivé métanitré. On peut saponifier le dérivé nitroacétylé et dissoudre 10 parties du mélange des deux composés nitrés obtenus dans 80 parties d'acide sulfurique à 25 $^0/_0$, et ajouter 100 parties d'eau. Le dérivé nitré para seul se précipite. La paranitroorthoanisidine fond à 139-140° C. La métanitroorthoanisidine fond à 117°-118° C. Ces nitro dérivés diazotés donnent avec le β naphtol des colorants nitrés, rouge bleuâtre avec le para et jaune avec le méta.

Production d'un colorant noir direct sur coton, par Manufacture Lyonnaise de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 271909. — 4 novembre 1897. — 16 février 1898)

Objet du brevet. — Action des sulfures alcalins et du soufre sur l'oxydinitrodiphénylamine. L'oxydinitrodiphénylamine s'obtient par action du 1-3 : dinitro 4 chlorobenzol sur le paramidophénol, de telle sorte que le groupe amidé soit substitué en faisant agir les composants en solution alcoolique (Nietzki-Ber. 28, p. 2973.)

Description. — Chauffer lentement à 140° C. 15 kilogrammes d'oxydinitro-diphénylamine avec 75 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé et 30 kilogrammes de soufre en présence d'un peu d'eau pendant quelques heures, puis on élève la température à 160° C.. On obtient ainsi directement le colorant.

Production de matières colorantes dizasoïques teignant sur mordant métallique, par Société dite actien Geleellschaft fur anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 272199. — 15 novembre 1897. — 28 février 1898.)

Objet du brevet. — Action de l'acide α_1-α_4 amidonaphtol-α_2-sulfonique sur les dérivés chlorés, nitrés, chloronitrés de l'o-amido-phénol.

Description. — 14,5 kil d'α-naphylamine sont diazotés et ajoutés à 24 kilogrammes d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique. Après formation du colorant monoazoïque, ajouter 55 kilogrammes d'acide chlorhydrique et la solution diazoïque de 21,5 kil. de 4. 6 chloro-o-amido naphtol dans 40 litres d'eau additionnée de 22 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 7 kilogrammes de nitrite. Le mélange des deux diazos est chauffé à 60° C.. Quand la combinaison est terminée, on précipite le colorant par le sel marin. Teint le coton est noir foncé sur mordant de chaux.

Nouvelles matières colorantes, par Société dite : Actien Gesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chasserent. — (Br. 272308, 18 novembre 1897, 2 mars 1898.)

Objet du brevet. — Colorant de la série des thionines obtenu par l'action de l'ammoniaque, des amines primaires, secondaires ou tertiaires de la série aliphatique ou de la série aromatique, sur l'imido thiodiphénylimide en présence d'un oxydant.

Description. — 1 kilogramme du sel double de chlorure de zinc et d'imidothiodiphénylimide est introduit dans 10 kilogrammes d'aniline ; on agite bien, et, après quelques heures, la masse ne s'épaissit plus. On lave avec de l'acide chlorhydrique dilué et sèche. L'aniline en excès est enlevée par expression pour servir de nouveau.

Préparation de nouveaux colorants substantifs soufrés, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 272600, 27 novembre 1897, 12 mars 1898.)

Objet du brevet. — Réaction du soufre sur les azos provenant de la combinaison du diazobenzol ou de ses analogues, de la résorcine ou de la dioxynaphtaline, susceptibles de se combiner dans les mêmes conditions que la résorcine, ou encore sur les amidodioxybenzols ou dioxynaphtalines produits par la réduction des azos ci-dessus, la réaction ayant lieu en présence des sulfures alcalins.

Description. Exemple. — Chauffer au bain d'huile vingt-cinq heures à 220-280° C. : dioxynaphtaline, 2,7 copulée avec une molécule de diazobenzol 26,500 kil., sulfure de sodium 35 kilogrammes, soufre.

8 kilogrammes additionnés d'eau. 2° Produit de la copulation de une molécule de diazobenzol avec une molécule de résorcine, 21,500 kil., sulfure 30 kilogrammes, soufre 8 kilogrammes.

Production de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 2 : 3 amidonaphtol 6-sulfonique, par Manufacture Lyonnaisee de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 272620, 29 novembre 1897. — 14 mars 1898).

Objet du brevet. — Indiqué par le titre ci-dessus.

Description. — Dissoudre 26 kilogrammes de 2 : 3 amidonaphtol-6-sulfonate de sodium diazotés avec 7 kilogrammes de nitrite, verser dans 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° B. refroidi à la glace, ajouter 11 kilogrammes de résorcine en solution alcaline. Colorant teignant la laine en rouge jaunâtre, nuance qui se transforme en brun foncé par le chromate.

BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl.

Production sur fibre de nuances solides au moyen de colorant directs, par Leopold Cassella et Cie, à Frankfort s/Mein. (Br. anglais, 5122 — 25 février 1897. — 8 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Les teintures obtenues au moyen de matières colorantes contenant des groupes amidés libres sont soumises à un développement ultérieur en passant les tissus dans une solution d'un diazoïque.

Description. — L'invention consiste dans la production sur fibre de nuances solides au foulon obtenues en passant la fibre préalablement teinte avec une matière colorante directe contenant un groupe amidé libre, dans une solution d'un composé diazoïque.

En général, les nuances gagnent à la fois en solidité et en intensité. Parmi les diazoïques développateurs les plus importants, on peut citer les diazonitrobenzènes, diazoazobenzènes, la diazodéhydrothiotoluidine, etc.

On opère en principe comme suit : la marchandise est teinte comme d'habitude, puis passée dans une solution alcaline, ou bien acide (minéral ou organique) du diazoïque choisi. La combinaison a lieu très rapidement, on tord, lave et savonne s'il y a lieu. Le fait que la solution diazoïque peut être employée acide est très important, car, dans ces conditions, elle est très stable, ce qui n'est pas le cas, lorsqu'elle est saturée d'acétate de soude par exemple : dans ces conditions, elle ne se conserve qu'à basse température et pendant un temps relativement court seulement.

Voici un tableau des principales nuances obtenues :

Nom du colorant	Développé avec le diazoïque de :			
	p-nitraniline	m-nitraniline	Amidoazobenzol	Déhydrothiotoluidine
Noir diamine R . .	noir rougeâtre	violet noir	noir	noir rougeâtre
» » B . .	noir	bleu noir	noir	noir
» » BH. .	bleu-noir	bleu noir	noir	bleu noir
Bleu diamine zB . .	vert bleuâtre	vert bleuâtre	vert noir	bleu verdâtre
Noir bleu diamine E.	noir	bleu noir	noir	bleu noir
Violet oxamine . .	violet noir	brun violet	violet brun	violet noir
Brun diamine M . .	brun foncé	brun foncé	brun foncé	brun
» » V . .	»	brun violet	brun violet	brun foncé
» » B . .	»	brun	brun foncé	brun
Cachou diamine B .	violet noir	violet brun	violet brun	violet brun
Bleu diazo	violet brun	brun	brun violet	brun
Noir Jais diamine SS	brun noir	brun noir	brun noir	brun noir
» » » RB	brun foncé	»	»	brun foncé
» » » Cr	»	»	»	»
» » » OO	»	»	»	»
» Colombia R . .	brun noir	brun noir	brun noir	brun noir
» » BB .	noir brun	noir brun	noir brun	noir
Bleu noir direct . .	brun noir	brun noir	brun noir	brun noir
Noir diazo brillant .	brun foncé	brun	brun foncé	brun
» benzo-chrome .	noir bleu	noir	noir	noir
» oxydiamine .	noir brun	noir brun	noir brun	noir brun
» » N .	noir brun	noir	noir	noir brun
Diaminogène . . .	noir verdâtre	noir	noir jais	noir
Brun coton N . . .	brun foncé	brun	brun	brun
Benzobrown . . .	»	»	brun jaunâtre	»
Brun tolnylène G .	»	brun jaunâtre	brun foncé	brun foncé
Tolnylène orange .	châtain	brun	brun jaunâtre	brun
Primuline	jaune	jaune verdâtre	jaune rougeâtre	jaune d'or

Procédé pour teindre les fibres végétales avec les laques de tannin et d'antimoine des colorants polyazoïques et des azodérivés basiques des safranines, par Farbwerke Meister Lucius et Brüning, à Hœchst s/Mein. (Br. anglais, 5259. — 26 février 1897. — 15 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Production de laques de tannin et d'antimoine des couleurs polyazoïques ou des azosafranines sur fibre.

1° En teignant les fibres avec des matières colorantes polyazoïques ou des dérivés azoïques des safranines et ajoutant au bain des sels d'antimoine, puis traitement subséquent au tannin.

2° En teignant d'abord avec les colorants cités et passant subséquemment les fibres teintes dans un bain contenant du tannin et des sels d'antimoine.

Description.— Voir le brevet allemand 95718. On sait que, pour fixer les colorants basiques sur fibre végétale, on est obligé d'avoir recours au procédé des trois bains savoir : d'abord mordancer au tannin, puis fixer dans un bain de sel d'antimoine, et enfin teindre.

Cette méthode possède l'inconvénient de demander beaucoup de temps et une grande installation, ce qui fait que les matières colorantes basiques ont été négligées, et, quoique plus solides que les matières colorantes directes, on leur a préféré ces dernières dont l'application est plus simple et moins coûteuse.

La nouvelle méthode s'applique pour la teinture du coton à un groupe très étendu de matières colorantes basiques contenant dans leur molécule une base amido-ammonium ou un dérivé de l'amido-benzylamine (couleurs *Janus*) ou encore des dérivés azoïques des safranines.

Ces matières colorantes peuvent se fixer directement sur les fibres végétales sans l'aide d'un mordant, à condition de teindre sur bain neutre ou faiblement acide, de préférence en présence de sel marin ou de sel de Glauber, à chaud. La couleur est ensuite transformée sur fibre en sa laque de tannin-antimoine, en la traitant par des sels d'antimoine et du tannin, successivement ou simultanément dans le bain de teinture même ou dans un second bain.

Cette transformation se fait non seulement en traitant la fibre teinte d'abord par le tanin, et ensuite par les sels d'antimoine, mais elle a aussi lieu si l'on ajoute au bain de teinture le sel d'antimoine et si l'on passe ensuite dans un bain de tanin ; enfin, elle se produit également en passant la fibre teinte dans un bain contenant le mélange de tannin et de sel d'antimoine en majeure partie à l'état de précipité de tannate. Il est remarquable que, dans ce dernier cas, l'on obtient les meilleurs résultats.

Il est évident que l'affinité de la matière colorante pour la fibre est si grande que le tannate d'antimoine non seulement n'enlève pas la couleur de la fibre, mais est lui-même fixé par elle sur la fibre à l'état de laque insoluble. L'inverse a lieu pour la majorité des colorants basiques connus jusqu'ici. Ceux-ci possèdent peu d'affinité pour la fibre, et, même lorsque le tissu est foulardé, la matière colorante se trouve enlevée par un traitement au tannin.

Exemple. — Bleu foncé sur coton.

Les écheveaux sont teints au bouillon pendant une heure sur bain neutre préparé ainsi :

Eau	500 litres
Sel marin	5 kilogrammes

Ils sont ensuite tordus et placés dans un second bain bouillant contenant :

Eau	500 litres	Décoction de sumac	5 kilogr.
Acide acétique	1 kilogr.	Émétique	400 grammes

Après une demi-heure, on les retire, lave et sèche.

Nouveau procédé pour teindre le coton, Farbenfabriken vorm. Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 5573. — 2 mars 1897. — 8 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre la fibre de coton avec des matières colorantes directes comme le cachou de Laval, brun-noir Katigène, noir Vidal, etc., à froid en présence de soude caustique concentrée.

Description. — Les matières colorantes, telles que le cachou de Laval, brun-noir Katigène, noir Vidal, verde Italiano, noir solide, etc., sont généralement employées soit en bain neutre, soit en bain alcalinisé avec du carbonate de soude, sulfure de sodium, etc. La nouvelle méthode consiste à teindre en présence de soude caustique ce qui permet d'obtenir des teintes plus foncées.

Préparation de paradioxythiazine et de paramido-oxythiazine, par H. R. Vidal, à Paris. — (Br. anglais 5691. — 3 mars 1897. — 8 janvier 1898.)

Identique au brevet français 264510 du 27 février 1897 (1).

Nouveaux dérivés carboxylés de l'amido ou hydroxy-triphénylméthane, par H. R. Vidal, à Paris. — (Br. anglais 5535. — 2 mars 1897. — 22 janvier 1898.)

Identique au brevet français 264384 du 24 février 1897 (2).

Production de nouvelles matières colorantes polyazoïques, par W. H. Claus, A. Rée et L. Marchlewski, à Manchester. — (Br. anglais 4369. — 18 février 1897. — 22 janvier 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de colorants tétrakisazoïques de la forme :

$$P\begin{matrix} \diagup G - H \\ \diagdown G - H \end{matrix}$$

où P = p-diamine tétrazotée

G = acide γ-amidonaphtolsulfonique.

H = acide γ ou acide amidonapthtoldisulfonique H. (1 8.3 6.)

en combinant en solution alcaline les tétrazoïques des p-diamines avec 2 molécules du dérivé amido-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets p. 9. — (2) Voir *Monit. scient.* 1898, brevets p. 9.

azoïque obtenu en combinant l'acide amidonaphtolsulfonique γ diazoté soit avec lui-même, soit avec l'acide amidonaphtoldisulfonique H. (1.8.3.6) en solution alcaline.

2° Production de colorants tétrakisazoïques de la forme :

$$P\begin{cases} G - H - H \\ R \end{cases}$$

où P = p-diamine tétrazotée.
G = acide amidonaphtolsulfonique γ.
H = soit acide γ soit acide H.
R = métadiamine.

en combinant en solution alcaline les tétrazoïques des p-diamines avec une molécule du dérivé disazoïque obtenu en combinant en solution alcaline 1 molécule d'un dérivé amido-azoïque cité en 1) avec 1 molécule d'acide amidonaphtolsulfonique γ ou d'acide amidonaphtoldisulfonique H. et finalement combinant avec 1 molécule d'une amine, phénol, métadiamine ou leurs dérivés.

3° Production de colorants tétrakisazoïques de la forme :

$$P\begin{cases} G - H - N \\ R \end{cases}$$

où P = p-diamine tétrazotée.
G = acide amidonaphtolsulfonique γ.
H = acide γ ou acide H.
N = naphtylamines ou napthtols sulfoniques.
R = amine ou métadiamine.

en combinant en solution alcaline les tétrazoïques des p-diamines avec 1 molécule du disazoïque obtenu par combinaison en solution alcaline de 1 molécule d'un amidoazoïque diazoté décrit en 1) avec 1 molécule d'acide naphtaline ou naphtolsulfonique et finalement avec 1 molécule de métadiamine.

4° Production de nouveaux colorants tétrakisazoïques en combinant en solution alcaline les p-diamines tétrazotées avec 1 molécule du composé diamidodisazoïque obtenu en combinant les amidoazoïques diazotés cités en 1) avec 1 molécule de m-diamine telle que la toluylènediamine ou la phénylènediamine, et finalement avec 1 molécule de m-diamine comme la m-phénylènediamine, naphtylènediamine, etc.

5° Production de nouveaux colorants tétrakisazoïques en combinant en solution alcaline le diazoamidodiphényle avec 1 molécule d'un des dérivés amidoazoïques obtenus en combinant en solution alcaline l'acide γ diazoté avec l'acide amidonaphtoldisulfonique H ; ou bien en combinant en solution acide l'acide amidonaphtolsulfonique γ diazoté soit avec lui-même soit avec l'acide H ; ou bien en combinant en solution acide l'acide amidonaphtoldisulfonique H diazoté avec l'acide amidonaphtolsulfonique γ.

6° Production de nouveaux colorants trisazoïques en combinant 1 molécule d'une p-diamine tétrazotée avec 1 molécule d'un composant quelconque et 1 molécule d'un ortho-amido azoïque obtenu en combinant l'acide amidonaphtolsulfonique γ diazoté avec lui-même ou avec l'acide amidonaphtoldisulfonique H en solution acide ; ou bien en combinant l'acide H diazoté avec lui-même ou avec l'acide γ en solution acide.

7° Production de nouveaux colorants tétrakisazoïques en combinant les p-diamines tétrazotées en solution alcaline avec 1 molécule d'acide salicylique et finalement avec 1 molécule du disazoïque obtenu en combinant 1 molécule d'un amidoazoïque diazoté cité en 1) avec 1 molécule d'un naphtol ou d'un acide amidonaphtolsulfonique, etc.

8° Production de nouveaux colorants polyazoïques en combinant 1 molécule d'une p-diamine tétrazotée avec 1 molécule du composé diamido-diazoïque obtenu en combinant 2 molécules de l'acide amidonaphtolsulfonique γ avec 1 molécule de m-phénylène diamine et 1 molécule de métadiamine comme la toluylènediamine ou 1 molécule de phénol, naphtol ou leurs dérivés.

Description. — Tous ces colorants sont substantifs et teignent en nuances foncées. Comparer au brevet des mêmes auteurs n° 18020 de 1897 [1] dans lequel il n'est pas fait mention de la préparation d'un produit intermédiaire (acide γ diazoté + acide γ ou H) en *solution acide.*

Manufacture d'acides sulfoniques de la série de la naphtaline et matières colorantes dérivées, Leonhardt et C° à Mulheim. — (Br. anglais, 7213 du 19 mars 1897. — 22 janvier 1898.)

Objet du brevet. — 1° Production d'acide alkylamidonaphtoldisulfonique (1. 8. 3. 5) consistant dans l'alkylation de l'acide amidonaphtoldisulfonique 1. 8. 3. 5.

2° Procédé de préparation de matières colorantes consistant à faire agir les dérivés diazo ou tétrazoïques sur l'acide alkylamidonaphtoldisulfonique 1. 8. 3. 5.

Description. — Dans le brevet 19253 de 1895, il est fait mention dans la sulfonation de l'acide 1. 8 amidonaphtol 3 sulfonique, il y a introduction d'un nouveau groupe sulfo dans la position 5.

Cet acide sert à la production de colorants, mais on a constaté que les matières colorantes sont plus belles lorsque cet acide a été soumis à une alkylation.

Exemple. — 3 kilogrammes d'acide amidonaphtol disulfonique 1. 8. 3. 5 sont dissous dans 15 litres d'eau et 0,5 kil. de carbonate de soude, et la solution est chauffée avec 10 litres d'alcool et 1,5 l. de bromure d'éthyle en vase clos pendant 12 heures vers 90°C.

Après refroidissement, on acidule avec HCl, et distille l'excès d'alcool et de bromure d'éthyle, l'acide alkylé cristallise de sa solution par concentration. Il est plus facilement soluble dans l'eau que l'acide non alkylé.

---

(1) *Moniteur scientifique* 1897, brevets, p. 156.

BREVETS PRIS A PARIS

(Analysés par M. Thabuis

PHOTOGRAPHIE

Nouveau produit imperméable transparent translucide ou opaque et ses procédés de préparation en feuilles ou bandes continues ou non, par Bittner et Villedieu, rep. par Chassevent. — (Br. 265878. — 9 avril 1897. — 23 juillet 1897.)

Objet du brevet. — Production de « *films* » pour la production de photographies animées.

Description. — On prépare une liqueur composée de :

Nitrocellulose	5 à 15 parties
Acétone, éther, alcool ou autre agent de dissolution.	100 —

Après dissolution, on ajoute :

Nitroxylène	10 à 20 parties
Nitrotoluène	5 à 10 —
Acide acétique	10 à 15 —

Pour rendre ininflammable, on ajoute à la solution, dans la proportion de 50 à 70 % du poids de la nitrocellulose employée, du chlorure d'étain ou tout autre sel soluble dans l'alcool, ou bien on plonge dans une solntion aqueuse de 20 à 30 % de sulfure d'ammonium.

Pour avoir des pellicules, on étend sur une plaque de verre. Pour obtenir des bandes continues, on emploie une machine constituée par un tablier sans fin placé sur deux tambours rotatifs ; la composition coule sur le tablier, s'y étale et sèche au fur et à mesure.

MATERIAUX DE CONSTRUCTION. — AGGLOMÉRÉS

Perfectionnement à la fabrication du ciment, par Lavocat et Candlot. — (Br. 260631. — 22 octobre 1896. — 30 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Mode de fabrication de ciment consistant à ajouter au ciment, avant son envoi au four, 10 % de sciure de bois.

Ensemble de moyens et procédés permettant d'obtenir des agglomérés, par Gœrtner, rep. par Casalonga. — (Br. 263120. — 14 janvier 1897. — 21 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger 90 % de sable et 10 % d'argile de diatomées. On arrose d'une solution faible de chlorure de sodium pour faire un mortier que l'on coule en plaques, etc.

Nouveau traitement du gypse pour produire du marbre artificiel et autres matières analogues, par Parker, rep. par Gudman. — (Br. 263350. — 23 janvier 1897. — 30 avril 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chasser l'air et l'humidité du plâtre en le chauffant dans une chambre, puis à l'exposer dans une chambre de refroidissement à l'action de vapeurs ammoniacales, enfin à tremper à une température de 40°C. dans une solution de sulfate d'alumine.

Granit métallique, par Bonnot, 66, rue de Rivoli (Paris). — (Br. 263515. — 28 janvier 1897. — 5 mai 1897.)

Objet du berret. — Fusion vers 1100 à 1500°C. de scorie, laitier, mélangé à de la chaux ou allié à de la castine calcaire et additionné de feldspath, de soude et de potasse.

Simili céramique à base de plâtre dénommée « Céramicine », par Doizé, à Nantes. — (Br. 263562. — 1er février 1897. — 6 mai 1897.)

Objet du brevet. — Ce produit ne semble être autre chose qu'un stuc formé avec du plâtre fin, de la dextrine et de l'eau, que l'on colore, décore et émaille avec un vernis gras au four, et que l'on étend au pinceau. On termine par une dessiccation à l'étuve à 125°C.

Perfectionnements apportés à la formation des ciments artificiels à prise lente, par Merceron, Vicat, Cormier et Valla, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 263590. — 30 janvier 1897. — 6 mai 1897.)

Objet du brevet. — Fabrication directe et industrielle d'un produit artificiel à haute énergie et exempt d'impuretés, telles que les combinaisons du soufre, ledit produit servant à fabriquer du ciment artificiel à prise lente et à grande résistance. Le procédé consiste éventuellement dans la fusion au water-jacket d'un calcaire marneux ou d'un mélange de calcaire et d'argile préalablement dosé en vue du maximum d'énergie du produit. Le produit est grenaillé à la sortie du four et sert, mélangé à de la chaux, à la fabrication du ciment artificiel.

L'opération comprend deux phases : Décarburation dans un four à cuve continu, puis dans un deuxième four à chaux de 5 à 6 mètres de hauteur ; puis passage à l'état chaud dans un water-jacket bas, de 1 mètre de diamètre et 1m,50 de hauteur. Le water-jacket marche à allure oxydante pour désulfurer le produit.

Procédé de fabrication de ciment de Maerle, par Tallandeau, à Kerlaure, Finistère. — (B. 263937. — 12 février 1897. — 18 mai 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du *Maerle* pour remplacer les marnes crayeuses, la craie, la chaux employées dans la fabrication du ciment. Le *Maerle* est une sorte de corail des baies de Concarneau et des Iles Glénan, il contient 80 à 82 % de carbonate de chaux. Pour l'employer, on le lave bien pour enlever les matières salines qui se trouvent à sa surface, on le pulvérise et le mélange avec des proportions exactement dosées d'argile. On fait le ciment comme d'habitude.

Imitation de marbres colorés, par Danielli, 46, boulevard Saint-Michel (Paris). — (Br. 264394. — 25 février 1897. — 2 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit imitant le plâtre diversement coloré, consistant à soumettre de l'albâtre à une température élevée, puis à le colorer, et enfin à le tremper dans des solutions pendant un temps plus ou moins long, à une température fixe. On peut remplacer l'albâtre par du plâtre.

Description. — On cuit à 1200°-1500°C. de l'albâtre oriental, on le réduit en poudre impalpable, puis on y ajoute les couleurs qu'on désire obtenir. On fait une pâte qu'on moule, estampe, modèle et réunit en masse suivant les besoins. S'il y a lieu, on procède à un polissage. On porte ensuite dans une étuve à 60°-80°C. jusqu'à siccité complète. On trempe alors dans une solution A préalablement chauffée, on laisse la matière jusqu'à saturation. On retire, sèche, expose à l'air pendant trois à cinq jours, puis on immerge dans une solution B à une température constante et suffisamment élevée pour maintenir la substance du mélange en fusion ; quand la solution est complète, on dégraisse la surface avec un agent de dissolution approprié.

Solution A :

Borate de sodium	10 kil.	Chlorure de sodium	1 kil.
Alun	4 —	Eau	100 litres

Solution B :

Résine de pin	10 kil.	Cire Carnauba	5 kil.
Damar	5 —	Paraffine	40 —

On peut, comme on l'a dit plus haut, remplacer l'albâtre oriental par du plâtre ou d'autres calcaires agglomérés par des matières agglutinantes ou par d'autres minéraux.

Nouveau procédé de fabrication d'un plâtre ciment, par Majewski, à Berlin, rep. par Gudmann. — (264620. — 3 mars 1897. — 10 juin 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du plâtre cuit ou surcuit avec de la chaux sulfurée contenant une faible proportion de sulfate soluble dans l'eau, dans le but de diminuer le pouvoir hygroscopique du plâtre.

Description. — On prend de la chaux ordinaire calcinée, finement broyée, on ajoute une très faible proportion (2 %) d'un sulfate soluble, sulfate de zinc, de fer, de cuivre ; on dessèche. On chauffe le mélange à la température à laquelle le soufre s'enflamme, on y introduit un courant d'acide sulfureux en remuant la masse. On mélange après refroidissement avec du plâtre cuit dont la proportion peut être de 3 parties pour une chaux sulfurée (?).

Nouvel aggloméré de béton de ciment utilisé dans la construction des bâtiments incombustibles, par Lefèvre, entrepreneur à Le Celles (Nord). — (Br. 266128. — 22 avril 1897. — 2 août 1897.)

Objet du brevet. — Mélange pour agglomérer le béton, composé de scorie, de porphyre, de ciment de Portland, chaux hydraulique.

Description. — On prend pour 1 mètre cube de béton :

Scorie	650 décimètres cubes
Porphyre de Lessines	250 —

On mélange à sec avec :

Ciment de Portland	178 kil.
Chaux hydraulique	89 —

Pèse 1 500 kilogrammes au mètre cube.

Pour dallage, les matériaux sont plus ténus. L'aggloméré pèse 2 500 kilogrammes au mètre cube.

PRODUITS CHIMIQUES. — ÉLECTROLYSE

Nouveau procédé de préparation de l'acide pyrocatéchine-monosulfonique, par Société chimique des usines du Rhône, autrefois Gilliard, Monnet et Cartier, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 266488. — 30 avril 1897. — 20 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chlorer ou bromer le parasulfophénol, puis à le fondre avec des alcalis pour le transformer en acide pyrocatéchinemonosulfonique.

Description. — On prépare le parasulfophénol en chauffant une molécule de phénol avec une molécule d'acide sulfurique à 66° pendant plusieurs jours au bain-marie. On dissout dans 1/3 de son poids d'eau additionnée de 5 à 8 % d'acide sulfurique, puis on introduit, pour une molécule de phénol sulfoné, 2 molécules de chlore ou de brome à l'état gazeux. Pour 94 kilogrammes de phénol sous forme de sulfo, on introduit 71 kilogrammes de chlore ou 160 kilogrammes de brome. La température monte de 30 à 60°C. Pour tranformer le composé ainsi obtenu en acide pyrocatéchinemonosulfonique, on additionne le sel de soude du sulfophénol halogéné de 1,2 à 1 fois son poids de soude caustique à 90 % en solution aqueuse. On mélange et chauffe en vase ouvert ou clos sous pression pendant 8 à 10 heures à une température supérieure à 350°C (?). On isole l'acide par les procédés ordinaires.

Perfectionnement à la fabrication des cyanures, par Roca, rep. par Assi et Genès. — (Br. 266550. — 3 mai 1897. — 20 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir un mélange permettant au gaz azoté de circuler à travers les matières destinées à produire le cyanure.

Description. — Pour cela on opère de la façon suivante : On pulvérise finement le charbon de bois en ajoutant, si besoin est, de l'eau ; broyer le carbonate de potassium aussi fin et sec que possible ; mélanger ensuite à 30-35 % de charbon, 70 à 75 % de carbonate, 10 à 20 parties d'eau pour 100

parties de matière sèche. La poudre obtenue, légèrement humide, est étendue et comprimée en couche peu épaisse sur une surface métallique susceptible d'être chauffée. Après dessiccation, on obtient une masse très homogène et perméable aux gaz. On réduit en fragments à l'abri de l'humidité, et on chauffe pour transformer en cyanure.

Cert. d'add. du 10 mai 1897, 10 septembre 1897 **au brevet précédent**. — (Br. 266550.)

Objet du brevet. — Emploi du carbonate de baryum.

Description. — 100 parties de carbonate de baryum aussi pur que possible, 30 à 35 parties de charbon, 20 à 25 parties de matière agglutinante. On transforme en cyanure qui permettra de préparer ceux dérivés d'autres bases.

Nouveau procédé de préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium, par COMPAGNIE GÉNÉRALE DE L'ALUMINE, rep. par DELOM. — (Br. 266650. — 5 mai 1897. — 28 août 1897.)

Objet du brevet. — Nouveau procédé ayant pour but de supprimer l'emploi du gaz chloré, consistant à faire agir alternativement un courant d'hydrogène sulfuré et un courant d'air atmosphérique sur un mélange poreux de bauxite, de charbon et de sel marin.

Composition perfectionnée servant à marquer la toison des moutons, tissus, balles de laine et autres analogues, par POTTER, Neptune Street, Saint-Kilda (Colonie de Victoria, Australie), rep. par CASALONGA. — (Br. 266840. — 12 mai 1897. — 6 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'une composition destinée à marquer les objets tels que toiles, tissus, et utilisable en outre sous forme de peinture adhérente.

Description. — Pour 4,500 l. de composition, on prend :

Colle ordinaire de peau	1350 grammes
Bichromate de potassium	14 à 28 gr.
Noir de fumée	1350 grammes
Essence de térébenthine	0,142 litre

Chauffer 1/2 heure jusqu'à consistance homogène.

Procédé de traitement de l'oxyde d'étain à l'état de poudre, de boue ou de pâte, par VON DER LINDE, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 266900. — 13 mai 1897. — 7 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter dans un haut-fourneau l'oxyde d'étain en poudre, en transformant cet oxyde en pains, blocs ou briquettes en le mélangeant à des scories d'étain, de la chaux, ou du carbonate de sodium et des alcalis caustiques ou carbonatés.

Description. — *Exemple* : 100 parties d'oxyde d'étain, 10 parties de scories. Chaux ou carbonate de chaux ; 8 parties, alcali ou carbonate 2,5 p.

Procédé de fabrication du carbonate de sodium dit « Procédé thermo-chimique », par JOLICARD, rep. par RABILLOUD à Lyon. — (Br. 267112. — 22 mai 1897. — 16 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé reposant essentiellement sur la volatilisation du sel marin à haute température et sur sa transformation en carbonate de soude ou oxyde de sodium, d'une part avec formation d'acide chlorhydrique, d'autre part dans un milieu gazeux contenant de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'hydrogène à l'état libre (Nous voudrions bien voir réaliser industriellement ce procédé et en connaître le prix de revient).

Nouveau procédé pour fabriquer des phosphates alcalins, par SOCIÉTÉ BUCHNER à Trotha (Allemagne) rep. par THIRION. — (Br. 267150. — 20 mai 1897. — 18 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de phosphates alcalins avec les solutions chlorhydriques de phosphates telles qu'elles proviennent de la fabrication de la colle aussi bien que de toute espèce de phosphates de chaux.

Description. — Pour cela on décompose la solution par un bisulfate alcalin ou un mélange de bisulfate et d'acide sulfurique, et on dissout du phosphate nouveau dans la liqueur contenant l'acide chlorhydrique mis en liberté. Enfin on réduit la teneur en chlore par rapport à celle de l'acide phosphorique, par électrolyse et par combinaison de l'hydrate produit avec l'acide phosphorique.

Procédé pour extraire des mélanges les éthers de phénols hydroxylés, par LEDERER, rep. par MATRAY. — (Br. 267165. — 21 mai 1897. — 18 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les éthers en question par du carbonate de potasse, séparer l'excès de phénol-éther et décomposer la combinaison par de l'acide carbonique.

Description. — *Exemple* : 1° 1 partie de gaïacol et 1 partie de carbonate de potasse sont mélangées dans un peu d'eau. La masse cristallise On enlève l'excès de gaïacol par un dissolvant, on décompose par CO^2 et l'on distille le gaïacol. 2° 1 partie de créosote, 2 parties de carbonate de potasse et l'on opère comme ci-dessus.

Procédé pour la fabrication du sulfite de plomb destiné à être employé comme blanc de plomb, par CHARLIER, rep. par ARMENGAUD, aîné. — (Br. 267185. — 22 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire arriver de l'acide sulfureux sur de l'oxyde de plomb délayé dans de l'eau.

Procédé pour obtenir la dissolution de l'albumine et pour la fabrication de produits albumineux en état soluble, par BREMER à Munich.

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre des matières riches en albumine comme la viande et les produits végétaux contenant beaucoup d'albumine, en les traitant sous pression (3 atmosphères) à une température de 130°C. avec des solutions ammoniacales ou capables de dégager de l'ammoniaque ; après élimination des matières étrangères, on évapore dans le vide à consistance d'extrait mou ou sec.

Procédé de fabrication de trichloropurine, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 267356. — 28 mai 1897. — 28 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enlever par l'oxychlorure de phosphore les atomes d'oxygène du groupe alloxanique de l'acide urique.

```
          /Az = C — Cl
         /      |     /H
Cl — C <        C — Az
         \\     ||    \CO
          \Az — C — Az
                      \H

et

          /Az = C — Cl
         /      |     /H
Cl — C <        C — Az
         \\     ||    \C — Cl
          \Az — Az — Az
                      \H
```

Description. — Mélanger 1 partie de (2 : 6) dichloroxypurine (8) finement pulvérisée avec 10 fois son poids d'oxychlorure de phosphore. Chauffer à 150-155°C. en vase clos pendant 4 heures en agitant aussi souvent que possible. Évaporer la liqueur jaune dans le vide pour éliminer l'oxychlorure. Agiter avec de l'eau le résidu qui est amorphe Ce dernier devient cristallin : Filtrer et laver à l'eau froide. Purifier en reprenant par cinq fois son volume d'éther, faire bouillir le résidu de l'éther avec 60 fois son poids d'eau. La solution aqueuse donne par refroidissement la trichloropurine en lamelles incolores. Rendement 65 $^0/_0$. Formule $C^5HAz^4Cl^3 + 5H^2O$, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool chaud, l'éther, l'acétone, le chloroforme. Les solutions alcalines ou les acides minéraux la précipitent. On peut opérer dans un appareil à reflux et chauffer 50 à 60 heures.

Fabrication de l'isoeugénol et de ses dérivés, por Bœhringer et fils, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 267357. — 28 mai 1897. — 28 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la transformation de l'eugénol en éther phosphorique que que l'on saponifie

$$\left.\begin{matrix}C^5H^5\\CH^3O\end{matrix}\right\rangle C^6H^3OH + POCl^5 = \left.\begin{matrix}C^3H^5\\CH^3O\end{matrix}\right\rangle C^6H^3OPOCl^2 + HCl$$

Le dérivé chloré formé, traité par l'eau, donne :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\CH^3O\end{matrix}\right\rangle C^6H^3O(PO)(OH)^2$$

Cet éther phosphorique, chauffé avec un alcali, transforme le groupe allyle $CH^2 = CH — CH^3$ en groupe propényle $— CH = CH — CH^3$.

Description. — On mélange 1 partie d'eugénol avec 2 parties d'oxychlorure de phosphore, on maintient à l'ébullition 6 à 7 heures dans un appareil à reflux, on évapore dans le vide pour enlever l'excès de $POCl^3$. Le résidu est repris par 30 fois son volume d'éther, on agite avec une solution aqueuse concentrée de potasse aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide carbonique. On met en liberté l'acide eugénol phosphorique par l'acide sulfurique dilué, et l'on extrait à l'éther. L'acide se prend peu à peu en cristaux rayonnants. On reprend par la benzine ou l'éther pour faire recristalliser. Ce corps fond à 45°-46°C.. Anhydre, son point de fusion est 105°C. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone.

Pour préparer l'acide isoeugénol phosphorique on peut prendre le produit ci-dessus impur, le chauffer directement avec 7 à 8 fois son poids d'une solution de potasse à 10 $^0/_0$ pendant 30 heures, à une ébullition modérée. L'acide isoeugénol phosphorique cristallisé avec une molécule d'eau fond à 105° 106°. Anhydre il fond à 133°.

L'isoeugénol s'obtient en chauffant 15 à 20 heures 4 parties d'acide avec 2 parties 1/2 de potasse caustique pulvérisée et 5 parties d'alcool dans un appareil à reflux. Il bout à 258°-262°.

Fabrication de la théobromine, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 267358. — 28 mai 1897. — 28 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de la théobromine au moyen de l'acide diméthylurique (3 : 7). Cet acide peut, comme l'acide diméthyl (1 : 3), être transformé en diméthylchloroxanthine au moyen du perchlorure de phosphore. Ici le Cl^2 se substitue dans le groupe alloxanique. On obtient la diméthyl (3,7) chloro (6) dioxypurine (2 : 8) (Ber : 28 — 2486 — et 30-554). A une température plus élevée le produit perd un méthyle et se transforme en méthyl (7) trichloropurine (2 : 6 : 8).

Pour obtenir la théobromine au moyen de cet acide diméthylurique (3 : 7) on part de la chloro (6) dioxypurine (2 : 8) ; on élimine le chlore au moyen de l'ammoniaque, ce qui donne la diméthyl (3 : 7) amino (6) dioxypurine (2 : 8) qui, traitée par l'oxychlorure de phosphore, produit la diméthyl (3 :7) amino (6) oxy (2) chloro (8) purine.

```
      Az ═══ C — AzH²                      Az ═══ C — AzH²
      |      |      /CH³                   |      |      /CH³
30 = C       C — Az        + POCl³ = 3.0 C        C — Az         + H³PO⁴
      |      ||     \CO                    |      ||     \CCl
   CH³Az — C — AzH/                     CH³Az — C — Az//
```

Par les agents réducteurs, tels que l'acide iodhydrique, on obtient la diméthyl (3 : 7) amino (6) oxy purine (2) qui, traitée par l'acide azoteux, donne la théobromine.

$$\begin{array}{l} Az = C - AzH^2 \\ \quad | \qquad | \qquad \diagup CH^3 \\ OC \quad C - Az \\ \quad | \qquad \| \qquad \diagdown CCl \\ CH^3Az - C - Az \diagup\!\!\diagup \end{array} + H^2 = \begin{array}{l} Az - C - AzH^2 \\ \quad | \qquad | \qquad \diagup CH^2 \\ OC \quad C - Az \\ \quad | \qquad \| \qquad \diagdown CH \\ H^2Az - C - Az \diagup\!\!\diagup \end{array} + HCl.$$

$$\begin{array}{l} Az = C - AzH^2 \\ \quad | \qquad | \qquad \diagup CH^3 \\ OC \quad C - Az \\ \quad | \qquad \| \qquad \diagdown CH \\ CH^3Az - C - Az \diagup\!\!\diagup \end{array} + H^2AzO^2 = \begin{array}{l} Az = CO \\ \quad | \qquad | \qquad \diagup CH^2 \\ OC \quad C - Az \\ \quad | \qquad \| \qquad \diagdown CH \\ CH^3Az - C - Az \diagup\!\!\diagup \end{array} + Az^2 + H^2O$$

Théobromine

Description. — On prend la diméthylamino dioxypurine, on la sèche à 120°C. et la pulvérise finement, puis on la chauffe à 170° avec 10 fois son poids d'oxychlorure de phosphore en autoclave, pendant 4 heures, en agitant fréquemment. On obtient une solution limpide, et, par refroidissement, le chlorhydrate de la base se dépose. On élimine l'excès d'oxychlorure par distillation dans le vide. Le résidu traité par l'eau se dissout peu à peu. Après neutralisation de la moyenne partie de l'acide, on obtient la base à l'état de sel chlorhydrique. On filtre, lave à l'eau froide, et, après reprise par l'eau bouillante (90 parties), on a la base qui, séchée à 105°, répond à la formule $C^7H^8Az^5OCl$.

On la réduit en en chauffant 5 parties finement pulvérisées avec 20 parties d'acide iodhydrique, et, après addition d'iodure de phosphonium, on chauffe au bain-marie en agitant. On continue à chauffer jusqu'à coloration jaune. On reprend par l'eau, de manière que la liqueur chaude devienne limpide, on évapore au bain-marie ; on reprend par un peu d'eau et sursature par une solution de soude caustique froide. On filtre après un long repos ; le produit est mis à recristalliser dans l'eau, et l'on obtient des cristaux avec 3 molécules d'eau qu'ils perdent à 105° ($C^7H^9Az^5O$).

15 parties de diméthylaminooxypurine sont dissoutes dans 100 parties d'eau ; on additionne de 25 parties en volume d'acide sulfurique dilué (25 %), chauffe à 30°, ajoute du nitrite 7,5 p. par petites portions. La théobromine se dépose. On filtre la liqueur qui fournit encore une nouvelle quantité de base quand on y ajoute 5 parties de nitrite.

Procédé pour extraire le chlore des sels halogénés en solution dans l'eau, transformer le métal léger ou lourd correspondant soit en sels oxygénés, soit en sels chloro-oxygénés, et produire avec les sulfates alcalins les sels d'hydroxydes correspondants, par Royers, rep. par Chassevent. — (Br. 267364. — 28 mai 1897. — 28 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à amener dans la dissolution des sels halogénés ou bien de l'air atmosphérique dont l'oxygène aura été ozonisé par passage à travers un carbure (térébenthine sans doute) ou encore à travers un corps poreux tel que l'argent, le platine en poudre fine comprimée, ou bien de l'oxygène ozonisé. On peut faire intervenir l'énergie électrique. On peut de même au lieu de dérivés halogénés se servir de sulfates que l'on traite par la chaux en présence ou non d'un courant électrique.

Procédé et appareil de production de l'oxyde de baryum et de l'hydrate de baryum au moyen du carbonate, par Feld, rep. par Brandon. — (Br. 267621. — 5 juin 1897. — 5 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'éviter la fusion du produit, qui empêche la décomposition du carbonate. Cette fusion est due à la présence d'impuretés telles que l'acide silicique, le fer, les alcalis, qui sont contenus dans la terre à four et les cendres de houille, et à la production d'hydrate de baryum résultant de l'action de la vapeur d'eau contenue dans les gaz de chauffage. En conséquence, on opère dans un four à sole de magnésie, en employant comme combustible de l'anthracite ou du coke ; qui sont peu riches en hydrogène ; l'air nécessaire à la combustion est lui-même séché.

Perfectionnements apportés aux procédés électrolytiques, par Chavanne, rep. par de Mestral. — (Br. 267632. — 8 juin 1897. — 11 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Emploi d'une électrode en carborundum et de diaphragmes à mailles apparentes telles que toile métallique, tissu d'amiante ou autres.

Procédé pour obtenir des sels ammoniacaux de la caséine par l'action du carbonate d'ammonium avec un mélange de ces sels sur la caséine, par Société Anilinœl. à Wulfing, rep. par Thirion. — (Br. 267841. — 14 juin 1897. — 16 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir à une température modérée du carbonate d'ammoniaque en solution aqueuse ou du carbonate d'ammoniaque en solution alcoolique sur de la caséine.

Description. — 1° 20 kilogrammes de caséine pure et sèche sont mélangés avec une certaine quantité d'eau. On y introduit la quantité calculée de carbonate d'ammoniaque (avec une teneur d'environ 21,5 % d'ammoniaque) finement pulvérisé. On chauffe modérément : il se produit une pâte ; on évapore à sec à faible température. 2° On met en suspension 20 kilogrammes de caséine pure et sèche dans de l'alcool à 90 %. On porte à l'ébullition et l'on ajoute la quantité calculée de carbonate d'ammoniaque. On peut chauffer en vase clos sous une atmosphère de pression.

Procédé de préparation des acides uriques alcoylés, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 267925. — 16 juin 1897. — 20 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Si l'on représente les quatre groupes imidés et l'acide urique par des chiffres, on a :

```
(1)  AzH — CO          (3)
      |     |
     OC     C — AzH\
      |     ||       >CO
(2)  AzH — C — AzH/  (4)
```

Les substitutions méthyliques se font successivement dans l'ordre (1 : 4 : 3 : 2). Il se forme, par exemple, d'abord, l'acide méthylurique (1), puis l'acide diméthylé (1 : 4), puis triméthylé (1 : 4 : 3) enfin le dérivé tétraméthylé (1 : 4 : 3 : 2) comme produit final. On peut modifier la marche de l'alcoylation ; par l'éthylation, par exemple, on obtient un produit final qui est constitué exclusivement par un acide urique triméthylé (2 : 3 : 1). De même, les acides partiellement alcoylés peuvent fournir par alcoylation supplémentaire d'autres produits finaux que ceux obtenus avec les méthodes connues. Si l'on soumet l'acide d-diméthylurique (1 : 3) à l'état de sel de plomb à l'action de l'iodure de méthyle, ou par l'emploi de la méthode du brevet (256665), on n'obtient exclusivement que l'acide triméthylurique (1 : 3 : 4) acide α-triméthylurique connu ; au contraire, avec le nouveau procédé, on obtient l'acide triméthylurique (1 : 3 : 2). Cet acide est isomère avec les acides α-triméthylurique (1 : 3 : 4) et β-triméthylurique (1 : 2 : 4) connus ; il est identique avec l'hydroxycaféïne obtenue en partant de la caféïne et de la caféïne chlorée.

Description. — *Exemple* : *Préparation de l'acide triméthylurique* (1 : 2 : 3) *hydroxycaféïne en partant de l'acide urique.* 10 parties d'acide urique sont dissoutes dans 200 parties d'eau avec 20 parties (5 molécules) de potasse caustique à 80 %; on refroidit à la glace, on agite avec 30 parties (3 1/2 molécules) d'iodure de méthyle jusqu'à disparition de ce dernier. Il est important de refroidir avec de la glace fondue les 12 premières heures. On isole par les procédés connus.

Procédé de préparation d'oxycellulose et ses diverses applications, par Société anonyme des mines de Yauli, rep. par Chassevent. — (Br. 268097. — 22 juin 1897. — 25 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'oxycellulose consistant à oxyder la cellulose par un mélange de bioxyde de manganèse, chlorate de potasse, acide vanadique et potasse ; ou bien tout simplement par du chlorate de potasse additionné de chlorure de vanadium.

Description. — 40 parties de bioxyde de manganèse, 30 à 40 parties de chlorate de potasse, 1 partie d'acide vanadique. On additionne de 50 parties de solution de potasse caustique à son maximum de concentration. On évapore jusqu'à siccité complète, on pulvérise et chauffe dans un creuset, on redissout et l'on évapore. On prend 30 parties de ce produit, 1000 parties d'eau, et l'on chauffe à 25°, 30°C., on ajoute la cellulose, puis lave et passe dans un bain de bisulfite. Cette oxycellulose conserve toute sa résistance (?). On peut employer, pour la préparer, 30 à 50 parties de chlorate additionné de 1 partie de chlorure de vanadium.

Procédé pour la fabrication d'aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 268168. — 24 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques par l'action de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique, en présence du chlorure de cuivre et du chlorure d'aluminium, sur les carbures aromatiques.

$$C^6H^5CH^3 + CO + HCl = HCl + C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ COH \end{cases}$$

Description. — 10 kilogrammes toluène, 10 kilogrammes de chlorure d'aluminium et 1 kilogramme de chlorure de cuivre. On fait arriver un courant d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique secs. Après six heures, on ajoute 5 kilogrammes de chlorure d'aluminium et 1/2 kilogramme de chlorure de cuivre. On continue la réaction pendant six heures. On introduit la masse dans l'eau glacée, et on élimine le toluène et l'aldéhyde par distillation. Cette dernière est séparée par le bisulfite : c'est la paraméthylbenzaldéhyde.

Procédé de perfectionnement du nitrite de soude, par de Becchi et Thibault, rep. par Josse. — (Br. 268183. — 25 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire le nitrate de soude par l'oxyde de carbone en présence de la chaux. L'oxyde de carbone peut être préparé par la méthode ordinaire, ou bien remplacé par l'emploi du gaz à l'eau qui en contient 20 à 25 %.

$$NaAzO^3 + CO + CaO = CaCO^3 + NaAzO^2$$

Description. On éteint 200 kilogrammes de bonne chaux vive par une dissolution concentrée chaude de 200 kilogrammes de nitrate de soude du commerce. On peut additionner cette solution de 5 à 10 kilogrammes de charbon pulvérisé. On chauffe dans un four à cornues. On traite le produit de la réaction par l'eau. On peut employer le nitrate et la chaux à sec.

Procédé nouveau de préparation industrielle pratique et économique de la soude caustique et du chlore, par de Solage à Mezens (Tarn). — (Br. 268087. — 22 juin 1897. — 25 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un appareil nouveau composé de cadres en bois blanc paraffiné, appliqués l'un contre l'autre et fortement serrés de façon à rendre les points absolument étanches. L'électrode positive platinisée est suivie d'un diaphragme en papier parchemin. Dans le bassin ainsi formé, on verse la solution de chlorure de sodium. Ce diaphragme est suivi d'un autre formant un deuxième bassin suivi d'un troisième formé par l'autre côté du second diaphragme et l'électrode négative.

Ces deux derniers bassins sont remplis d'eau pure ; au fond du dernier bassin se trouve une bouche destinée à évacuer la solution de soude formée. Entre ce premier élément et un deuxième formé de la même manière, on interpose une couche isolante de gutta. Toutes les électrodes sont accouplées. La force électrique nécessaire est d'environ 3 volts et 4 ampères par décimètre carré d'électrode.

Procédé de séparation d'acide ortho anhydrosulfaminobenzoïque et d'acide parasulfaminobenzoïque, par Barge, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 268251. — 28 juin 1897. — 28 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer les acides en question à l'état de sels basiques de cuivre. Le sel de l'acide para est très peu soluble et se sépare. La liqueur entraîne le sel ortho, avec un peu de sel para qui se sépare par refroidissement. On filtre pour séparer. On calcule, d'après l'analyse la quantité de sel cuivrique qu'il faut pour précipiter l'acide para ; il faut trois molécules de sel de cuivre, soit 15 grammes d'oxyde de cuivre pour 60 grammes d'acide.

Description — Exemple : 10 kilogrammes d'un mélange sec de 62 à 65 parties d'orthoanhydrosulfaminobenzoate de sodium et 38 à 35 parties de sel para, qui est le mélange courant, sont dissous dans 100 litres d'eau et décomposés à 60°C. par une solution chaude de 2,8 kg. de sulfate de cuivre dissous dans 20 litres d'eau. On sépare le sel de cuivre à une température de 50° à 55°C. et on lave une seule fois. Son poids est de 2,3 kg., il est exempt de sel ortho. On laisse reposer plusieurs jours ; le produit donne 2,5 kg. de portion moyenne (mélange de sel ortho et para). La liqueur filtrée est décomposée par HCl qui donne 3,5 kg. d'acide ortho. On fait bouillir la portion moyenne avec un excès de soude en solution, et l'on fait rentrer dans la fabrication le mélange des deux sels de sodium pour être purifié.

Procédé pour obtenir, au moyen de solutions, de gros cristaux isolés et réguliers, par Dr Bock à Bonn sur Rhin (Allemagne). — (Br. 268257. — 28 juin 1897. — 28 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer par une couche peu épaisse, composée de cristaux isolés, et animée d'un mouvement oscillatoire ou rotatoire transversalement à son écoulement, une solution de la substance à faire cristalliser saturée à la température d'entrée et se refroidissant graduellement par son passage sur la couche de cristaux.

Traitement du celluloïd et autres matières analogues par une solution de sulfure d'ammonium ou autres composés sulfurés pour rendre les objets fabriqués avec cette matière, moins, peu ou pas inflammables, par le comte Armand de Baudry d'Asson, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 268302. — 6 juillet 1897. — 6 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le celluloïd à l'action de l'alcool plus ou moins aqueux pour enlever le camphre, puis à soumettre à l'action des composés sulfurés ; puis, pour rétablir les couleurs plus ou moins altérées par la réduction, à passer dans un bain oxydant d'hypochlorite.

Préparation de dérivés chlorés du toluol au moyen des toluolsulfochlorures, par Société chimique des usines du Rhône, ci-devant Gilliard, Monnet et Cartier. — (Br. 268607. — 8 juillet 1897. — 10 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant surtout à préparer du chlorure de benzylidène orthochloré par l'action à haute température du chlore sur les sulfochlorures ortho ou para du toluène.

Description. — Exemple : Le sulfochlorure du toluène (ortho et para) est chauffé à 150°, puis l'on y fait barboter un courant de chlore bien sec en maintenant entre 150-200°C. Le poids du produit diminue d'abord par suite du dégagement d'acide sulfureux. On arrête l'introduction du chlore lorsqu'il a de nouveau atteint son poids primitif. La chloruration doit se faire simultanément au dégagement de l'acide sulfureux, car la diminution de poids se produit d'abord très vivement, puis, reste constante pendant toute la durée de l'opération. Cette dernière terminée, on distille le produit et recueille ce qui passe entre 225 et 235°C. Dans le cas du dérivé ortho, on traite ensuite par l'acide sulfurique (100 grammes) qui donne l'aldéhyde benzoïque orthochlorée très pure. Si l'on opère avec le dérivé para, il faut distiller sous pression réduite et recueillir ce qui passe à 155°-165°C. sous 60 millimètres de pression.

Par traitement avec l'acide sulfurique, ce produit fournit l'acide parachlorobenzoïque fondant à 236°C. La chloruration est plus rapide en présence de perchlorure de phosphore.

Procédé de fabrication d'une méthylphénémorpholine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 268651. — 10 juillet 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir une cétone monohalogénée sur les sels d'o-nitrophénol. On obtient ainsi une substance inconnue jusqu'ici, l'orthonitrophénacétol. Le produit est chauffé avec HCl et de l'étain.

Description. — Chauffer une heure ou deux en vase clos le sel de potassium de l'o-nitrophénol à l'état sec avec la même quantité de monochloracétone à 100°C. environ, avec ou sans dissolvant indifférent comme l'acétone.

On chasse par la vapeur d'eau la chloracétone non modifiée par la réaction ; on purifie facilement le produit par cristallisation dans l'alcool. Le nitrophénacétol ainsi obtenu fond à 69°C. Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et le benzène. La solution alcoolique de ce corps est additionnée d'acide chlorhydrique fumant et chauffée doucement au bain-marie en introduisant peu à peu de la tournure d'étain. La solution se décolore au bout de 1 à 2 heures. Le produit de la réaction se compose de deux bases, l'une volatile et l'autre, en beaucoup plus faible quantité, cristallisée et fusible à 120°C. La base solide bout à 150°-152°C. sous 24 millimètres de pression. Elle forme une huile incolore et répond à la composition $C^9H^{11}AzO$. Le chlorhydrate est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. Le dérivé acétylé fond à 87°.

Préparation de combinaisons solubles de la globuline végétale soit à l'état pur, soit à l'état de mélange, par Kaufmann, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 268200. — 20 juillet 1897. — 19 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Traitement par un acide ou un alcali en quantité voulue pour faire une combinaison de globules, en présence de la ligroïne.

Perfectionnement dans la préparation d'aldéhydes aromatiques, par Cohen, rep. par Mennons. — (Br. 268902. — 20 juillet 1897. — 19 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Action de l'acide azotique sur les alcools correspondants aux aldéhydes en présence de chloroforme, molécules à molécules.

Procédé permettant d'obtenir un plus grand rendement d'hydrocarbures et d'ammoniaque, par Meffert, rep. par Brandon. — (Br. 269051. — 26 juillet 1897. — 20 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer des huiles minérales d'origine quelconque avec de la vapeur surchauffée sur du coke chauffé au rouge vif dans des cornues.

Procédé de fabrication de la sulfimide benzoïque, par Société chimique des usines du Rhône, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 269127. — 28 juillet 1897. — 25 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de la saccharine consistant à faire réagir le pentachlorure de phosphore sur l'orthosulfobenzaldéhyde. Il se produit un dérivé chloré fusible à 114°, qui, traité par l'ammoniaque en vase clos, donne la sulfimide benzoïque.

Description. — 20 grammes d'orthosulfobenzaldéhyde sodique. 40 grammes de pentachlorure de phosphore et 100 parties d'oxychlorure sont chauffées une heure à 120°. On distille l'oxychlorure ; le produit cristallise et fond à 114°. On le chauffe avec 10 fois son poids d'ammoniaque à 20 °/₀ en vase clos quelques heures à 150°-160°C. On acidifie et traité par l'éther ; le produit fond à 224°C.

Procédé de fabrication de farine de cellulose, par Sartig, rep. par Matray. — (Br. 269192. — 30 juillet 1897. — 26 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Traitement du bois réduit en poudre par l'eau surchauffée, puis par un courant électrique en présence d'une solution de chlorure de sodium ou d'autre sel pouvant agir comme oxydant sous l'influence de l'électrolyse.

Procédé d'évaporation des lessives de soude caustique contenant beaucoup de sel marin, par Société de Fives-Lille, rep. par Thirion. — (Br. 269234. — 31 juillet 1897. — 29 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à évaporer les lessives à 30°-35°B. à laisser refroidir, puis à évaporer à 40-45°B. et refroidir. La plus grande partie du sel se dépose ; il n'en reste plus que 1 à 2 °/₀.

Procédé pour l'électrolyse des sels alcalins halogénés, par Société de Fives-Lille, rep. par Thirion. — (Br. 269235. — 31 juillet 1897. — 29 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de bien régler la diffusion à travers les diaphragmes pendant l'électrolyse, basé sur ce fait que, une solution saturée de chlore contient à la température ordinaire environ 7 grammes de chlore par litre et sensiblement moins à température plus élevée. La lessive alcaline qui se produit lors de l'électrolyse du sel marin est, en général, d'une teneur de 10 °/₀ souvent même davantage. Si elle est de 10 °/₀, un litre peut neutraliser, à travers le diaphragme, et en formant des hypochlorites, chlorates et chlorures, une quantité équivalente à 89 grammes de chlore. Par contre, 1 litre de solution de chlore ne détruira, lors de son passage à travers le diaphragme, que 7 grammes de chlore et environ 7,3 gr. de soude caustique. En conséquence, dès qu'on réussit à produire le passage de la solution de chlore plutôt que celui de la lessive alcaline, on arrive à réduire la perte des produits dans le rapport de 100 à 7 3 par litre, c'est-à-dire que l'on ne perd que la quatorzième partie de ce qui se perdrait sans cette précaution.

Description. — Le moyen de réaliser cet avantage consiste à maintenir d'une façon continue la solution de chlore à un poids plus lourd que la lessive alcaline, et cela au moyen de la méthode très simple d'une concentratien plus forte au moyeu de la teneur en sel On arrive en examinant, la teneur en hypochlorite, chlorate et chlorure aussi bien de la liqueur chlorée que de la lessive sodique, au résultat que la diffusion se fait plus forte du chlore à l'alcali qu'inversement. Cette diffusion est bien plus accentuée si l'on maintient la liqueur chlorée à un niveau supérieur à celui de la lessive sodique, et cela d'une façon continue, par l'introduction, pendant l'opération, dans la cellule d'appareils à diaphragme dans lesquels le dégagement du chlore se produit d'une façon régulière.

Fabrication industrielle du borax, par Masson à Gembloux et Tillière à Bruxelles. — (Br. 269302. — 3 août 1897. — 30 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir des combinaisons ammoniacales telles que le sulfite sur le minerai borique (boronatrocalcite), puis à transformer en sel sodique par le chlorure de sodium ou le sulfate de sodium

Description. — On charge d'abord modérément vers 30°C. et on finit vers 60°C. ; on ferme alors immédiatement l'appareil. On chauffe pendant 5 heures à 2 atmosphères. On décharge alors, on filtre, on ajoute dans la liqueur chaude la quantité de chlorure de sodium voulue, et on ajoute un peu d'eau contenant de l'ammoniaque pour éviter la retransformation du borate de soude en borate d'ammoniaque. On sépare le borate de soude des autres sels.

Procédé pour régénérer le chlorure de fer des solutions de chlorure ayant servi comme mordant, par Société Luppé et Heilbronner, rep. par Stütz. — (Br. 269427. — 9 août 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les solutions en question par du fer métallique qui se transforme en chlorure, tandis que le cuivre est précipité.

Procédé de production d'agents antiseptiques, préservatifs et désinfectants solubles dans l'aldéhyde formique, par Société anonyme dite « Chemische Fabrik, Rothes Kreuz » Fabrikation von Desinfection und-Conserwirung-Mitteln G. m. J. H. à Berlin, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 269333. — 4 août 1897. — 30 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de production de préservatifs et de désinfectants par la combinaison, au moyen de l'ammoniaque, de l'aldéhyde formique avec des agents antiseptiques, préservatifs, désinfectants.

Description. — *Exemple* : 2 kilogrammes d'acide borique, 5 kilogrammes de formol à 40 $^0/_0$; neutraliser avec 1 kilogramme d'ammoniaque à 30 $^0/_0$, évaporer dans le vide à 50°-60°C. On opère de même avec phénol, acide salicylique, bitartrate de potasse, tannin et acide borique (tannin 10 — acide borique 20 — formol 40 $^0/_0$).

Procédé de fabrication des amines dérivées de la purine, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 269589. — 13 août 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication des dérivés de la purine renfermant deux radicaux d'amines dans le noyau de l'alloxane de la molécule purine, en faisant réagir l'ammoniaque sur les dérivés de la purine substitués dans le noyau alloxanique par des halogènes.

Description. — *Préparation de la diméthyl* (3,7) *amino* (6) *dioxypurine* (2 : 8) *au moyen de la diméthyl* (3 : 7) *chloro* (6) *dioxypurine* (2 : 8). — 7 parties de diméthyldioxypurine chlorée sont chauffées 3 heures à 130° avec 50 parties d'une solution aqueuse d'ammoniaque saturée à 0°. On laisse refroidir, on évapore sans filtrer pour chasser l'ammoniaque, on lessive jusqu'à épuisement par l'eau, on fait dissoudre la base gris vert dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, puis on précipite par l'acétate de soude à chaud. Poudre incolore $C^5H^9Az^5O^2$.

```
       (1)      (6)
         Az — C — Cl                              Az — C — AzH²
        /     |     (7)/CH³                      /     |      /CH³
 (2) OC   (5) C — Az\CO    + 2AzH³ =          OC       C — Az\CO   + AzH⁴Cl
        \     |     (8)/                         \     ||     /
 (3) CH³ — Az — C — AzH                     CH³ — Az — C — AzH
               (4)
```

Base peu soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans le chloroforme. Quand on emploie la dichloroxypurine, on obtient une aminooxypurine, en opérant en solution ammoniacale alcoolique. Si l'on emploie la dichlorooxypurine avec de l'ammoniaque en solution aqueuse, on obtient la diaminooxypurine.

Perfectionnement dans le traitement du sang et autres matières albumineuses animales ou végétales à l'usage de l'industrie et des arts, par Sanford, rep. par Josse. — (Br. 269627. — 14 août 1897. — 9 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Traiter des albuminoïdes par un fluorure ou borofluorure alcalin, puis dialyser à une température de 25°C. à 30°C.

Description. — Le sang, par exemple, 100 parties, est trituré avec 20 à 30 parties en poids de fluorure alcalin de manière à faire une émulsion que l'on dialyse. La solution sur le diaphragme doit avoir une densité de 1,020 à 1,052 et contenir par litre 50 à 200 grammes d'extrait précipitant par les réactifs d'albumine.

Procédé d'extraction de suintine, par Vial, Boulevard Magenta, 131 (Paris). — (Br. 269641. — 16 août 1897. — 9 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Extraction de la suintine du précipité obtenu en traitant les eaux de suint par un acide ou un sel d'albumine.

Description. — On chauffe le précipité délayé dans l'eau, on agite et on ajoute le corps gras. Il se forme trois couches dont la plus légère contient la matière grasse et la suintine. On sépare les matières solides par filtration, on essore. La graisse étant chauffée, l'eau s'écoule, et on sépare par refroidissement le corps gras qui surnage.

Perfectionnement à la production de l'ammoniaque avec les résidus de l'extraction du sucre ou de la fabrication de l'alcool avec les mélasses, par Sternberg, rep. par Blétry. — (Br. 269730. — 18 août 1897. — 10 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action de la chaleur les résidus suffisamment évaporés.

Description. — On évapore les résidus à 30°B., puis on mélange avec un corps absorbant tel que du coke. On chauffe au rouge en présence de l'air et de la vapeur d'eau ; on recueille le gaz et on extrait l'ammoniaque au moyen d'un acide.

Procédé de séparation et de purification du nitrate d'ammoniaque, par Lemnox, rep. par Josse. — (Br. 269777. — 19 août 1897. — 11 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer le nitrate d'ammoniaque du sulfate de soude qui le souille, dans sa préparation par distillation dans le vide à 200°C. sous 12 millimètres de pression, la pression pouvant aller jusqu'à 72 millimètres.

Procédé de fabrication de sels insolubles ou difficilement solubles au moyen d'anodes métalliques par l'électrolyse de solutions aqueuses contenant chacune deux sels, par Strecker, rep. par Chassevent. — (Br. 269915. — 24 août 1897. — 15 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger les solutions de deux sels comme électrolyte, dans des conditions telles que l'électrolyte renferme en dissolution une quantité de sel s'approchant le plus possible de celle qui correspond à l'équivalent électro-chimique de la densité du courant employé (?)

Description. — *Exemple* : Un récipient contient 60 litres d'une solution à 7 % de chlorate de soude et 0,011 % de carbonate de soude. On emploie 10 anodes et 11 cathodes ayant une surface de 20 à 30 décimètres carrés environ, suspendues dans le bain à des intervalles de 15 centimètres. Les anodes seront en plomb si l'on veut fabriquer de la céruse ; à une densité de courant de 0,5 amp. par dmq d'anode, la tension devra être de 1,25 à 1,3 volts environ à une température de 15 à 17°C.

Procédé de fabrication d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxydules par l'électrolyse, par Strecker, rep. par Chassevent. — (Br. 269936. — 25 août 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'oxydules, oxydes et hydroxydes des divers métaux par un procédé analogue à celui du brevet ci-dessus.

Nouveau procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 270334. — 8 septembre 1897. — 28 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Action du chlorure d'aluminium sur un mélange d'hydrocarbure aromatique, d'éther, de phénol, avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique. Il se forme un aldéhyde par suite de la décomposition du chlorure d'acide imidoformique.

$$C^7H^8 + C\!\begin{matrix}\diagup Cl\\ -Az\\ \diagdown H\end{matrix} + HCl = C^7H^7CH = AzH$$

$$C^7H^7CH = AzH + H^2O = AzH^3 + C^7H^7CHO.$$

Description. — *Exemple* : 10 kilogrammes d'anisol et 10 kilogrammes de chlorure d'aluminium sont mélangés. On fait passer un courant d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique à une température de 30° à 40°C. pendant quelques heures, puis on verse sur de la glace et on additionne d'acide chlorhydrique concentré. On distille enfin pour séparer l'aldéhyde d'anisol qui passera.

Perfectionnement dans la fabrication de la céruse, par Sanderson, rep. par Blouin. — (Br. 270338. — 9 septembre 1897. — 28 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire une céruse de forte densité par addition de quantités successives d'acide carbonique dans une dissolution basique d'un sel de plomb en présence de précipités successivement accumulés provenant de précipitations antérieures.

Procédé pour la fabrication électrolytique de la Céruse, par Waltereck, rep. par Bert. — (Br. 270384. — 24 août 1897. — 4 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Production d'un sel soluble de plomb ou d'un sel de plomb qui, par les réactions qui se produisent, soit susceptible de se transformer en carbonate hydraté de plomb. L'électrolyte est composé par une solution d'un mélange de sel, d'un alcali combiné avec un acide quelconque pouvant former des sels de plomb solubles et par un bicarbonate alcalin qui fournira l'acide carbonique nécessaire à la réaction. Le dosage des éléments variera avec le sel employé. La température de l'électrolyte est de 25°C.

$$\text{Anode} = 3Pb + 6Na\,(C^2H^3O^2) + 6H^2O + 2NaOHCO^2.$$

Le passage du courant donne :

Anode		Cathode
$3Pb(C^2H^3O^2)^2$	$2CO^2$	$8NoOH + 6H$

enfin

$$3Pb(C^2H^3O^2)^2 + 2CO^2 + 8NaOH + 6H = 2PbCO^3Pb(OH)^3 + 6Na(C^2H^3O^2) + 2NaOH + 3H^2O.$$

Le résidu 2NaOH se combine avec CO^2 qour donner du carbonate.

Description. — On emploie 4 parties d'acétate ou de nitrate ou autre sel sodique, potassique ou ammoniacal, 1 partie de bicarbonate. La préférence est aux sels ammoniacaux. La force électromotrice est de 0,7 volt, tandis que les sels sodiques ou potassiques exigent 4 volts.

Substance contenant de la théobromine, extraite des écales de cacao, par Christensen et Hammann, à Copenhague, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 270386. — 10 septembre 1897. — 4 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les écales de cacao à l'action de l'eau ou de la vapeur, puis à les mettre dans du lait et à séparer le liquide par force centrifuge, pression ou autre moyen.

Fabrication d'une substance inattaquable aux intempéries et incombustible, par Stocker, chimiste, Meissner et Lander à Rathenau (Allemagne), rep. par Casalonga. — (Br. 270434. — 13 septembre 1897. — 5 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Produit composé par un mélange d'alcali, de terre réfractaire, magnésie, argile de potier, poudre ou fibre d'amiante et colle de poisson.

Description. — Voici les proportions du mélange. Potasse ou soude pour 20 parties de lessive, terre réfractaire 10 parties, magnésie calcinée 2 parties, terre à potier 2 parties, poudre ou fibre d'amiante 6 parties, colle de poisson 2 parties.

Procédé de transformation des combinaisons de silice et de fluor ou de bore et de fluor en fluorures ou en combinaisons de fluor correspondantes, par Reich, rep. par Thirion. — (Br. 270486. — 24 septembre 1897. — 6 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Traiter les fluosilicates alcalins, par exemple, par un alcalino-terreux, pour en retirer tout le fluor à l'état de sel alcalin et éviter la production de fluorure de silicium.

Description. — Chauffer au rouge sombre un mélange intime de fluosilicate alcalin et de chaux, 1 molécule du premier pour 3 molécules de la seconde. Tout le fluor reste à l'état de combinaison alcaline. L'addition de charbon, de terre argileuse ou de silice active la réaction.

Procédé de préparation de dérivés sulfonés du camphre, par Reychler, Professeur à l'Université de Bruxelles. — (Br. 270610. — 20 septembre 1897. — 7 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Action de l'acide sulfurique sur le camphre en solution acétique.

Description. — On mélange 1 molécule de camphre, 2 molécules d'anhydride acétique et 1 partie d'acide sulfurique à 66° B. à basse température qui ne doit pas dépasser 20° C. Il se produit au bout de peu de temps un acide sulfoné ; puis au bout de 4 ou 5 jours une cristallisation abondante se forme, on sépare les cristaux ; en même temps prend naissance un composé amorphe. Le dérivé cristallisé est en prismes. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et l'acide acétique froid. Il fond à 192°. Poids moléculaire 250. Pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 21°$. Il donne des sels cristallisés. — L'acide amorphe est très soluble dans l'eau. Cet acide est isolé en traitant la liqueur acétique par le carbonate de baryum. On décompose par l'acide sulfurique le sel barytique.

TEINTURE. — APPRET. — IMPRESSION. — PAPIER PEINT

Procédé pour la fabrication de papiers, tissus ou autres matières analogues à l'épreuve de l'eau, par Scheufelin, chimiste à Oberlenningen sur Teck (Würtemberg), rep. par Assi et Genès. — (Br. 265792. — 11 mai 1897. — 3 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fixer sur les fibres des combinaisons de caséine à l'aide du formol. On dissout la caséine à l'état de caséinate d'ammoniaque, puis on en enduit les tissus et on soumet à l'action de l'aldéhyde formique gazeux ou d'une solution de cet aldéhyde. On peut aussi mêler d'abord l'aldéhyde à la solution albumineuse.

Métallisation des tissus, papiers et cuirs gaufrés, par Schlumberger, rep. par de Mestral. — (Br. 266806. — 11 mai 1897. — 3 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire les tissus, papiers, cuirs, etc., d'un enduit au moyen d'un rouleau élastique. L'enduit est constitué par une solution de caséine, de gomme laque, vernis gras, d'imprimerie ou autre, et d'un métal.

Description. — On prend : caséine en poudre 200 grammes, eau 800 à 1000 grammes, ammoniaque 50 à 60 gr., aluminium en poudre 50 à 60 gr., gomme-laque suivant le besoin. Pour le cuir, on se sert d'aluminium en poudre, broyé avec 3 à 4 fois son poids de vernis typographique ou d'huile de lin.

Procédé d'application de sels doubles cristallisables et libres de fer, de titane et d'acide titanique naturel et leur emploi en teinture, par Kearn's Allen à Bascenden près Acrington (Angleterre), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 266912. — 13 mai 1897. — 9 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Application de l'oxalate double de titane et d'ammonium pour fixer des matières taniques sur fibres végétales et pour produire une couleur fond jaune et stable avec des colorants basiques.

Perfectionnement apporté à la production des teintures, par Marchlewski, Wilson et Stewart, rep. par Brandon. — (Br. 266484. — 30 avril 1897. — 20 août 1897.)

Objet du brevet. — Emploi d'un nouveau produit extrait de l'huile de coton, « le *Gossypol* ». Ce produit se prépare en épurant l'huile de coton par les alcalis faibles. On l'isole par décomposition des savons gras obtenus, en les traitant par un sel alcalino-terreux, de manière à avoir un précipité fractionné ; puis on décompose ensuite le précipité par un acide. On obtient un précipité floconneux, soluble dans l'éther, l'acide acétique glacial, l'alcool, et cristallisant en cristaux jaunes. Ce corps peut être combiné à des nitroso dérivés et donne des colorants.

Description. — *Exemple* : Les nitroso dérivés de la diméthylaniline ou de la diéthylaniline ou leurs sels obtenus en chauffant ces composés dans l'alcool, l'acide acétique ou autre sont mélangés avec 3 parties de Gossypol pour 2 parties de nitroso dérivé. On chauffe plusieurs heures et précipite la matière colorante par le sel marin. On dissout le colorant dans l'acide acétique et on l'emploie pour teindre le coton, la laine. Avec des mordants de fer, de chrome, d'étain, il donne des nuances allant du brun foncé au brun jaune. On peut le rendre soluble en le sulfonant par chauffage avec de l'acide sulfurique fumant à 125° C. environ.

Procédé d'enlevage blanc et coloré sur rouge de paranitraniline et autres corps, par Schlœpfer et Weimer et Cᵒ, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 267205. — 22 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enlever le colorant par une solution alcaline en présence du glucose, du phénol, de l'alcool, de la glycérine acétine, etc.

Description. — Le tissu blanchi, préparé pour la teinture en rouge en l'imprégnant par exemple de naphtol sodique, puis séché, est passé dans un bain de diazo paranitraniline, lavé éventuellement, lessivé ou savonné, séché et imprégné sur un seul ou deux côtés de glucose ou autre sucre. On sèche de nouveau et finalement on imprime pour enlevage blanc avec un rongeant fortement alcalin renfermant outre du glucose, de la glycérine et du phénol, un épaississant tel que gomme, amidon, adragante, etc.. Après impression et séchage, on finit les couleurs par vaporisation, on acidule, lave ou savonne. Dans un mode d'impression permettant d'imprimer beaucoup de couleurs, on peut remplacer le traitement préalable au sucre par une impression d'indigo, de sel double de soude et de litharge, d'un mélange des deux et d'un noir d'aniline à fixage par vaporisation. On obtient, par un traitement au chrome, après le savonnage, directement et sans aucune corrosion de la fibre, des blancs, bleus, jaunes, verts, noirs, parfaits et solides.

Le Propriétaire-Gérant : Dʳ G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

TEINTURE. — IMPRESSION. — APPRÊT. — PAPIER PEINT

Apprêt pour rendre les tissus incombustibles, par Société Lyonnaise de teinture, apprêt et gaufrage, rep. par Rabilloud. — (Br. 267297. — 28 mai 1897. — 23 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition d'oxalate, phosphate, sulfate, borate d'ammoniaque, seuls ou mélangés, aux apprêts.

Procédé pour la production de nuances solides sur coton, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 267406. — 29 mai 1897. — 29 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter avec des solutions de dérivés de diazoïques et tétrazoïques non sulfonés le coton teint au moyen de matières colorantes azoïques contenant au moins une molécule d'une m-diamine. d'un acide sulfonique, d'une méta-diamine ou de résorcine comme composant final.

Description. — Le coton est teint au moyen de la matière colorante préparée avec une molécule du dérivé tétrazo de l'acide monosulfonique de la benzidine (B.F.174814) combinée à 2 molécules de m-phénylène-diamine. La nuance est peu solide. On manipule une demi-heure le coton ainsi préparé dans une solution de p-nitraniline diazotée additionnée d'acétate de soude. On obtient ainsi un beau brun solide aux acides, et qui est d'une solidité hors ligne au lavage.

Procédé ayant pour but de donner du brillant aux fibres du coton et autres fibres végétales, par Dollfus-Mieg, rep. par Brunhammer, à Belfort. — (Br. 267459. — 4 juin 1897. — 2 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à étirer, à l'état mouillé, le coton préalablement mercerisé et lavé, et à le sécher pendant qu'il est soumis à une forte tension.

Procédé pour la production des teintes d'indigo sur fibres végétales, par Société Badische anilin und sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 267627. — 5 juin 1897. — 9 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre de l'indigo sur fibres végétales en présence de matières protéiques, soit en imprégnant la fibre d'une substance qui donne, avec une des matières citées, un précipité insoluble ou difficilement soluble et la passant ensuite en cuve contenant cette matière, soit en teignant la fibre dans la cuve contenant les substances citées. Quand on passe dans deux bains différents, la substance destinée à donner une combinaison insoluble peut être une matière tannante, tandis que, dans une autre cuve, se trouve une solution de colle animale dans laquelle on passe ensuite le tissu.

Description. — Exemple : A une cuve contenant 1 kilogramme d'indigotine pure sous forme de leucoindigotine pour 1 400 litres de liquide, on ajoute 75 litres de caséine à 4 $^0/_0$, 300 grammes de caséine sèche, et l'on teint comme d'habitude à froid. On peut employer la colle d'os, le savon, l'huile pour rouge.

Procédé et appareil pour obtenir sur fils et fibres végétales le brillant de la soie au moyen de collodion, par Société Heberlein et Cie, à Wathoyl, canton de Saint-Gall (Suisse). — (Br. 267676. — 8 juin 1897. — 10 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Imprégnation des tissus d'une solution alcaline de nitrocellulose.

Description. — On prend une solution à 3-5 $^0/_0$ de nitrocellulose dans une lessive de soude à 5°-10° B.

Procédé pour rendre solide à la lumière le rouge de paranitraniline et analogues appliqués sur les fibres végétales et sur la soie, par Horace Kœchlin, rep. par Lefèvre. — (Br. 267929. — 16 juin 1897. — 20 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le tissu à chaud ou à froid dans une solution d'acide nitrique étendu, en passant successivement en acide puis en bichromate ou dans une solution d'acétate de chaux ou de magnésie.

Description. — On trempe la fibre teinte, pendant quelques minutes, dans une solution bouillante de 5 centimètres cubes d'acide nitrique par litre d'eau, en ajoutant 5 grammes de bichromate de potasse. On obtient un produit plus stable à froid en augmentant la durée du passage et la quantité d'acide (100 à 200 centimètres cubes par litre). On maintient une heure à + 15° C. On peut ensuite passer en solution bouillante d'acétate (100 centimètres cubes par litre). Pour rendre le rouge plus bleu, on le passe en soude concentrée additionnée de glycérine (1 litre de soude à 30° et 1/4 de glycérine).

Nouveau procédé permettant de donner au coton et autres fibres végétales l'aspect brillant et le toucher de la soie, par Société Vanoutryve, à Roubaix (Nord). — (Br. 267987. — 18 juillet 1897. 21 octobre 1897.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à soumettre le coton mercerisé à l'action de la vapeur à 80°-100°, puis à le retirer et à neutraliser.

Nouveau procédé d'application d'apprêts sur tissus, par Duverger et Germain, rep. par Fayollet. — (Br. 268336. — 30 juin 1897. — 3 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer sur les tissus les différents produits pouvant servir à les blanchir, les teindre ou principalement les apprêter, en mettant ces produits en suspension dans un courant de vapeur que l'on fait agir sur l'étoffe à apprêter, teindre ou blanchir.

Procédé permettant de donner aux fibres, soit en tissus, soit en écheveaux, ou sous toute autre forme, l'aspect brillant de la soie, par vaporisation en présence d'une solution alcaline concentrée, en maintenant la fibre à la longueur, et quelle que soit la manière de vaporiser, par Société Vanoutryve, à Roubaix (Nord). — (Br. 268381. — 2 juillet 1897. — 4 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enrouler le tissu mouillé et essoré sur une colonne percée de trous, que l'on fait passer dans un bain alcalin, puis à vaporiser de préférence en autoclave à 1-4 atmosphères pendant un temps variable. Plus on vaporise à haute température, plus le tissu est soyeux (?).

Perfectionnement aux procédés d'impression de la soie, du coton, de la laine et d'autres substances fibreuses, ainsi que des tissus faits avec ces matières, par Kiplenz et Arnold, à Sudburg, comté de Suffolk (Angleterre), rep. par Matray. — (Br. 269092. — 27 juillet 1897. — 23 novembre 1897).

Objet du brevet. — Impression des fils de soie, laine, lin, coton et autres après teinture.

Description. — On trempe les tissus dans un mélange composé de 100 grammes de sulfate d'alumine, 135 gr. d'acétate de plomb, 8 grammes de tannin dans 5 litres d'eau. Pour la soie, les proportions suivantes sont les plus favorables : 170 sulfite de soude, 135 acétate, 8 grammes de tannin et 5 litres d'eau.

Perfectionnement dans la teinture, par Mme Stewart, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 269250. — 2 août 1897. — 29 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé perfectionné pour produire la teinture *Khoki* consistant dans l'emploi d'un bain d'extrait de gousses de coton, d'un sel ferrique et de myrobalan, suivi d'un bain de bichromate de potassium ou autre agent oxydant.

Description. — L'extrait de gousses de coton s'obtient en faisant bouillir 500 grammes de gousses dans 70 litres d'eau. A 5 litres de la solution de cet extrait, bouillante ou chaude, on ajoute 4 grammes de myrobalan et environ 11 grammes de sulfate de fer. On laisse tremper le tissu dans le bain bouillant pendant quelques heures, puis on passe dans une solution faible de bichromate.

Nouveau procédé de mercerisation, par Bonbon, manufacturier, à Paris, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 269138. — 28 juillet 1897. — 25 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le tissu dans la solution alcaline de manière à ce que cette dernière ne soit pas en excès, à laisser en contact douze heures, puis à laver.

Procédé de teinture en bleu par l'alizarine et les bleus diaminogènes, Gevaert, à Bevère-Audenarde (Belgique). — (Br. 269304. — 3 août 1897. — 30 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de teinture en bleu ou couleurs voisines du bleu, consistant dans l'emploi simultané ou consécutif des bleus diaminogènes et de l'alizarine rouge ou marron, additionnés ou non de bleu d'alizarine sur mordants de fer ou de chrome seuls ou mélangés.

Description. Pour 10 kilogrammes de coton ou lin huilé, etc. — On traite d'abord la matière avec 600 grammes d'huile oxydée, on l'expose à 120° C. pendant vingt-quatre heures, puis on sèche, on mouille dans de l'eau froide et on tord. On mordance ensuite avec : eau, 80 litres, sulfate ferrique, 120 à 200 grammes ou bien 200 à 300 grammes d'alun de chrome ; on manœuvre une demi-heure, on rince et teint sur bain composé d'eau froide, 100 litres ; alizarine rouge, 80 à 400 grammes ; bleu diaminogène (bleu B.B. Cassella), 150 à 400 grammes ; sel marin, 1 kilogramme. Chauffer lentement au bouillon, laisser bouillir une heure et demie. Diazoter à la manière ordinaire avec : eau, 120 litres ; nitrite de soude, 250 grammes ; acide sulfurique, 500 grammes ; rincer et passer dans : naphtol, 90 grammes ; soude à 30° B. 75 ; manœuvrer une demi-heure ; puis passer en bain froid de 5 à 20 grammes de violet d'aniline, sécher. On peut passer en bain de savon après β-naphtol. L'opération peut se faire sur tissu non huilé dans un bain composé de 80 litres d'eau, 40 grammes de tannin, 120 à 200 grammes de sulfate ferreux ou 200 à 300 grammes d'alun de chrome, et on termine comme ci-dessus.

Procédé pour mordancer et pour teindre la laine, caractérisé par l'emploi d'acide borosulfurique et de ses sels, par Éberlé et Cie, à Stuttgart, rep. par Wattier. — (Br. 269322. — 4 août 1897. — 30 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'acide borosulfurique associé à d'autres mordants pour teinture de la laine.

Description. — *Exemple* : 1° Faire bouillir la laine pendant deux heures avec 3 % de bichromate, 2 % de borosulfate de soude, teindre trois heures avec addition d'acide acétique et brun d'alizarine 6,4 %, orangé d'alizarine 4,3 %, noir d'alizarine 1,77 %, benzengelb (Bad. Anil.) 0,37, ou bien 8 % d'hématine.

2° Bouillir deux heures la laine avec 6 % d'alun, 4 % de borosulfate de soude, teindre trois heures en solution acétique avec 20 % d'alizarine en pâte (Bad. Anil.) ou bien 6 % de Santiago (Neugelb-Cuba oxydé). Si les tons sont foncés, ajouter de l'acide oxalique ou lactique.

Système de blanchiment par réaction à l'état naissant et intramoléculaire au sein même de la matière à blanchir, par Tabary, rep. par Chassevent. — (Br. 269625. — 14 août 1897. — 9 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Tremper la matière dans un bain contenant le produit de blanchiment, puis dans un mélange de réactifs qui met en liberté le corps actif, comme : hyposulfite et acide, nitrite et acide, etc.

Procédé de traitement perfectionné du coton ou autres matières végétales en tissus ou en fils, en vue de leur donner du brillant, par Société Vanoutryve, à Roubaix (Nord). — (Br. 269550. — 11 août 1897. — 6 décembre 1897.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à vaporiser les objets en fibres végétales, dans le même état de tension qu'au moment du mercerisage.

Procédé permettant de donner au coton l'aspect brillant de la soie, par Thate, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br 269700, — 17 août 1897. — 10 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le tissu par une solution de potasse.

Description. — Humecter le tissu avec de l'eau chaude, essorer, exposer les fils pendant un quart d'heure à une demi-heure dans une lessive froide de soude caustique à 35° B. Mettre dans une machine centrifuge, sécher à 25° C., laver en eau de savon chaude.

Procédé chimique de mercerisage des fibres textiles sans rétraction, par Pinel, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 269380. — 6 août 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Emploi d'une solution alcoolique d'alcali au lieu d'une solution aqueuse.

Procédé pour donner à la laine en flocons, ainsi qu'aux tissus de laine, le brillant et le toucher de la soie en évitant tout feutrage, par Lecomte et Deprès, teinturiers à Roubaix (Nord). — (Br. 270029. — 2 septembre 1897. — 30 décembre 1897.)

Objet du brevet. — La laine est manipulée deux heures dans un bain à 30-35° C. composé d'eau contenant 5 à 10 % de brome.

Disposition pour merceriser un tissu coton en large et obtenir le brillant de la soie, par Lecomte et Deprès, teinturiers, à Roubaix. — (Br. 270030. — 2 septembre 1897. — 20 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enrouler le tissu sur un tambour en même temps qu'il passe dans la liqueur de mercerisage.

Description. — Le tissu passant soit dans un foulard, soit directement dans un bain acide ou alcalin à froid, vient s'enrouler serré sur un tambour perforé en passant sur un extenseur. Le tissu étant enroulé, on écarte du tambour le foulard ou le mouilleur, et on met en mouvement le tambour à grande vitesse pour essorer le tissu imprégné. Après cette opération, on fait traverser l'étoffe par de l'eau froide pour neutraliser et laver, soit à l'aide d'une pompe, soit par force centrifuge (Voir Brevet Mercer, 11343-5, mars 1851.)

Nouveau mode de fixage des couleurs par la vapeur, par Gaydet, teinturier, à Roubaix (Nord). — (Br. 270175. — 7 septembre 1897. — 21 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'impression de colorants tels que noirs-diamant, diamine, sulfocyanure, dérivés de la benzidine, de l'anthracène et autres, qui n'avaient pu être appliqués par suite de leur facile décomposition sur fibre, et consistant dans l'application, à tout appareil à vaporiser, de tout aspirateur et de tout dispositif en faisant fonction. La vaporisation doit avoir lieu à une température inférieure à 100° et à une pression au plus égale à la pression atmosphérique.

Procédé de teinture et de glaçage de la baudruche, par Moklin, rep. par Armengaud aîné. — — (Br. 270345. — 9 septembre 1897. — 28 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la baudruche à l'action de bains de potasse, à la racler, puis à teindre et glacer.

Description. — Mettre la baudruche à tremper pendant 24 à 48 heures dans un bain assez fort de carbonate de potassium, puis retirer et enlever les membranes avec un couteau tranchant ; tremper ensuite dans un nouveau bain léger de carbonate de potasse pendant 24 heures, enfin passer en acide acétique et teindre après lavage. Pour le glaçage, la baudruche teinte est mouillée à l'endroit après avoir été séchée, puis étendue sur une plaque de verre du côté droit ; après séchage, la baudruche offre un glaçage parfait.

Perfectionnement aux procédés de production de l'aspect brillant des matières végétales sous toutes leurs formes, par le mercerisage avec ou sans tension, par David, rep. par Danzer. — (Br. 270437. — 13 septembre 1897. — 5 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le tissu imprégné de soude à l'action de l'oxyde de carbone.

Procédé pour la production d'articles rongés sur fond d'indigo, par Société Badische anilin und sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 270440. — 13 septembre 1897. — 5 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Production d'articles rongés sur fond d'indigo avec effets colorés, consistant à imprimer sur le coton ou la toile, teints à l'indigo, des enlevages contenant non seulement de la poudre de zinc, des bisulfites, mais encore de l'acétine et une matière colorante artificielle organique résistant bien à l'action réductrice du rongeant.

Description. Effet jaune. — Dissoudre, en chauffant : Primuline, 30 grammes, épaississant au british gum (350 grammes gum par litre d'eau), 210; acétine, 150, laisser refroidir et introduire peu à peu : poudre de zinc, 260 grammes, en ayant soin d'éviter toute élévation de température, puis ajouter par petites portions : bisulfite à 38° B., 150 grammes. Imprimer, sécher, vaporiser une heure à 1 atmosphère et demie de pression et passer en bain d'acide sulfurique à 0,5 gr. par litre, laver et sécher.

Effet rouge. — 15 grammes safranine T extra, 225 épaississant au british gum, 150 acétine, 450 poudre de zinc, 150 bisulfite. Opérer comme ci-dessus mais ajouter 20 grammes d'émétique au bain sulfurique.

Effet vert. — 29 grammes primuline, 100 grammes épaississant, 50 acétine. Dissoudre 6 grammes bleu Nil A dans eau 114 grammes, eau gommée à parties égales. Mélanger les deux solutions en refroidissant, additionner de 460 grammes de poudre de zinc, et 150 bisulfite à 38° B.

Effet blanc. — Poudre de zinc, 460 ; eau gommée, 240 ; acétine, 150 ; bisulfite, 150. Sécher, vaporiser et passer en bain acide.

Application du vanadium à la teinture, par Société des mines de Yauli, rep. par Chassevent. — (Br. 270552. — 17 septembre 1897. — 7 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de teinture du lin, du coton, de la ramie et de toutes les fibres végétales par l'emploi du vanadium agissant : 1° comme mordant transformant la surface de la fibre en oxycellulose (?) ; 2° comme réactif dans le bain de teinture.

Description. — 1° *Bain oxydant.* — Acide chlorhydrique, 1,800 kil. ; eau, 100 litres ; chlorate de potasse, 6,500 kil. ; chlorure de vanadium, 11 grammes. Tremper le tissu 20 minutes à la température de 25 à 30° C.

Bain de teinture en noir d'aniline composé de : Eau, 800 litres ; chlorure de vanadium, 100 grammes ; aniline, 6 kilogrammes ; acide chlorhydrique, 12 kilogrammes ; chlorate de potasse, 8 kilogrammes. Un bain fort sera constitué par : Eau, 800 litres ; chlorure vanadique, 100 grammes ; aniline, 6 kilogrammes ; acide chlorhydrique, 12 kilogrammes ; bichromate, 6 kilogrammes ; chlorate de potasse, 4 kilogrammes.

Perfectionnement dans la fabrication de teintures, par Marchlewski, Wilson et Stewart, rep. par Brandon. — (Br. 270719. — 24 septembre 1897. — 13 janvier 1898)

Objet du brevet — Procédé consistant dans l'emploi, en teinture, d'un colorant tiré de l'huile de coton (Voir plus haut, Br. n° 266484). Le gossypol, qui est le produit en question, traité de la façon suivante, donne des colorants.

Description. — 20 parties de gossypol sont dissoutes dans 15 parties de soude et 300 parties d'eau ; on fait passer un courant d'air pendant plusieurs heures. Il se produit un colorant brun dit *Brun d'oxygossypol.*

2° 10 parties de gossypol, 50 à 100 parties de sulfure de sodium avec ou sans addition de soufre, sont chauffées à 120° C. pendant quelque temps, puis à 250° pendant plusieurs heures. Il se produit un colorant brun qui teint directement le coton.

FILATURE

Traitement des matières textiles végétales, par Waburton. — (Br. 266794. — 11 mai 1897. — 3 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les matières végétales fibreuses à l'action d'un mélange de carbonate de sodium, de savon, de pétrole et de bicarbonate de sodium ou de carbonate d'ammoniaque sous pression de vapeur.

Description. — Pour 1 000 de fibres, on prend 17 parties de carbonate de sodium à 58 $^0/_0$ de soude, 7 parties de savon, 11 parties de pétrole, 10 parties de bicarbonate. On forme une émulsion assez fluide, on y ajoute la matière fibreuse et chauffe à l'autoclave. Pour rubans de ramie, tels qu'on les trouve dans le commerce, on chauffe à la pression de 3,5 à 4 atmosphères par centimètre carré, pendant 4 à 5 heures. Si la ramie est récoltée sur terrain calcaire, employer 1 partie de carbonate et 17 de bicarbonate.

Procédé perfectionné de fabrication de la soie artificielle, cert. d'add. ou brevet pris le 30 juin 1893, par Chardonnet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231220. — 6 mai 1897. — 2 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'action préalable sur la pyroxyline de l'alcool hydraté additionné de méthylène ou autre substance, à 40° C. ou à froid, puis dénitration successive avec le protochlorure de fer ou tout autre composé réducteur.

Description. — Plonger les écheveaux de pyroxyline filée dans un bain à 75 $^0/_0$ d'alcool, additionné ou non de méthylène pendant 30 minutes environ à la température de 40° à 50° C. On les fait égoutter et on les plonge dans un bain contenant, pour 1 kilogramme de pyroxyline, 400 à 500 grammes de protochlorure de fer supposé sec, vers 75° C. On ajoute jusqu'à 5 à 6 kilogrammes de protochlorure jusqu'à ce que le pyroxyle soit dénitré au point voulu.

Procédé de traitement des plantes textiles en vue d'en retirer la fibre, par Bachelerie, rep. par Delage. — (Br. 266950. — 15 mai 1897. — 11 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la ramie fraîche à l'action d'un gaz sous pression, tel que l'acide carbonique, avec adjonction facultative d'un décolorant gazeux.

Description. — La plante est soumise quelques minutes à l'action d'un acide gazeux tel que l'acide carbonique à l'état naissant. On la sèche ensuite et on la broie pour faire tomber l'écorce et le bois. Le broyage suffit pour enlever le bois et la gomme.

Procédé pour chlorer la laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (267004. — 17 mai 1897. — 11 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de chlorage de la laine consistant à traiter la laine en bourre, en fils ou en tissus à l'état sec ou humide avec du chlore gazeux, puis à diluer de façon que 25 kilogrammes de chlore gazeux à pression normale soient en action. Plus la laine est humide, plus elle absorbe de chlore. La quantité de chlore indiquée ci-dessus est maxima sans altérer la fibre, cette quantité étant de 5 kilogrammes par kilogramme de laine. Si on imprime des tissus avec des corps absorbant l'humidité, tels que le chlorure de zinc et le chlorure de calcium, le chlore portera son action sur la partie imprimée, et l'on obtiendra ainsi des marchandises qui montrent l'effet du chlorage en dessins variés. On arrive à cet effet, d'une manière semblable, en imprimant certaines parties avec la solution d'une substance difficile à mouiller après séchage et vaporisage, telle que l'acétate d'alumine. Si les marchandises sont préalablement mouillées, les endroits imprimés n'absorbent pas l'humidité, et l'effet du chlorage est obtenu par un traitement subséquent avec du chlore gazeux, seulement sur les parties non imprimées de la marchandise, l'impression préalable servant de réserve. On recommande, pour les pièces et pour les fils, de se servir d'appareils qui permettent le mouvement continuel des marchandises pendant le chlorage, afin d'obtenir l'égalité absolue.

Obtention de lustre soyeux sur 35 kilogrammes de fils à tricoter. — On introduit le fil humide, préalablement nettoyé et essoré, dans la chambre de chlorage à l'état mouillé. Cette chambre, d'environ 25 mètres cubes, est entièrement tapissée de feuilles de plomb, et pourvue d'un double fond. audessous duquel arrivent les tuyaux d'alimentation de chlore. Un ventilateur et une cheminée tirant bien servent à appeler le chlore. On met les fils sur des moulins tendus de drap résistant au chlore

gazeux. Les moulins sont construits de façon que le coton change continuellement de place. On fait arriver le chlore à la pression normale ; après une demi-heure, on fait aspirer le chlore. On sort ensuite le fil, on le lave bien, et on obtient le toucher voulu par le traitement subséquent usuel au savon, l'essorage et l'acidulation avec l'acide chlorhydrique. Enfin, on rince et sèche.

Procédé permettant de donner aux fibres végétales un aspect soyeux, par Thomas et Prevost, cert. d'add. au brevet pris le 11 septembre 1896. — (Br. 259625. — 28 décembre 1897. — 5 avril 1897.)

Objet du brevet. — Soumettre les fibres à une forte pression lorsqu'elles sont imprégnées de liqueur de mercerisation. Le même résultat peut être obtenu en exerçant cette pression lorsque les fibres sont déjà lustrées, étirées, lavées et même teintes, mais avant que ces dernières soient sèches. Le lustrage et l'étirage peuvent être faits après teinture.

Le mercerisage peut avoir lieu à basse température. Ainsi, une solution à 10°-15° B. mercerise bien à 0° C. et même au-dessous ; dans ces conditions, le mercerisage a lieu rapidement. Les pièces peuvent être laissées à l'état non tendu, et même plus tard on peut les laver à nouveau On peut obtenir des effets mats et brillants en réservant certaines places de manière à empêcher la mercerisation par l'emploi de composés tels que : acides dilués, sulfate d'alumine et acétate d'alumine.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 259625. — 8 mai 1897. — 10 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à soumettre les fibres, avant mercerisage, à une forte tension.

Azurage des fibres textiles, filées ou tissées, brutes ou manufacturées, par Société Bonnet et Floquet. — (Br. 267235 — 24 mai 1897. — 21 septembre 1897.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à soumettre les marchandises, après blanchiment et lavage, successivement aux opérations suivantes : 1° A une solution ammoniacale à 5° B. pendant 5 minutes ; 2° à un bain de sulfate de cuivre à 2 % environ du poids de la matière ; ce bain reçoit environ 2 à 3 centimètres cubes par litre d'une solution de violet de gentiane ; immersion 4 à 5 minutes ; 3° lavage dans l'ammoniaque comme ci-dessus.

Perfectionnements apportés au blanchiment des matières textiles végétales à l'état de filaments, de fils et de tissus, par Gardside, rep. par Assi et Genès.— (Br. 268579. — 10 juillet 1897. 10 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la marchandise à blanchir, à une haute température, dans un autoclave, de telle sorte que la température atteigne 200° C. Comme agent de blanchiment, on peut employer les alcalis caustiques ou carbonatés à la dose de 4 à 5 grammes par litre d'eau.

Perfectionnement dans le conditionnement du coton filé ou autres textiles, par Wilson et Kestner, à Lille. — (Br. 268843. — 15 juillet 1897. — 16 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le coton à l'action de la vapeur d'eau en vase clos, mais à une tension inférieure à la pression atmosphérique, de telle sorte que la température soit inférieure au point de fusion des gommes. Le résultat ne peut être obtenu qu'en expulsant l'air avant l'introduction de la vapeur. La température sera de 80° C. On la maintiendra une demi-heure. On peut répéter l'opération si elle n'a pas été suffisante.

Procédé servant à donner un aspect soyeux aux fibres végétales et aux tissus, par Friederich, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 268971. — 2 juillet 1897. — 20 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Les tissus mercerisés non tendus sont soumis à l'action de gaz neutralisants, n'attaquant pas la fibre, même en excès, à l'état de tension.

Nouveau procédé de décortication et de dégommage de la ramie et des matières textiles similaires, par Nodon et Bretonneau. — (Br. 269350. — 5 août 1897. — 30 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° Dans le fendage préalable des tiges de ramie ; 2° disposition des tiges sur une claie ; 3° Action décorticante et dissolvante obtenue par l'emploi d'une dissolution chaude et concentrée de savon ; 4° trempage de la fibre dans une dissolution d'un sel d'alumine, de magnésie ou de chaux pour précipiter l'excès de savon (?)

Perfectionnement dans la mercerisation des fils, filés, tissus, etc., par Meyer frères, rep. par Faugé. — (Br. 270670. — 22 septembre 1897. — 10 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Mercerisation dans le vide et emploi de solutions alcalines, de matières animales ou autres en proportions quelconques.

BOISSONS

Procédé de mise en œuvre et utilisation des résidus de houblon et de malt de brasseries, par Krausz et Vass, rep. par Fayollet. — (Br. 267171. — 21 mai 1897. — 18 septembre 1897.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à lessiver les résidus de houblon et de malt pressés, à évaporer, additionner de levure (250 à 500 grammes de levure par litre de liquide), à mettre en fermentation à 20°-30° C. et distiller.

Procédé pour fabriquer soi-même la bière, par Dr Trochmann, pharmacien à Kiel (Allemagne). — (Br. 268175. — 25 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Faire un extrait de houblon et de malt, le diluer en ajoutant du sucre et de l'acide tartrique, et faire fermenter par addition de levure.

Procédé de fabrication du moût au moyen de la farine de malt, par Schmitz, rep. par Fayollet. — (Br. 268669. — 12 juillet 1897. — 11 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enlever à l'état clair, avant cuisson, une partie de la solution de diastase, et à l'ajouter de nouveau ultérieurement au moût en vue de la saccharification de l'amidon qu'il pourrait encore contenir.

VIN. — ALCOOL. — ÉTHER. — VINAIGRE

Procédé de vieillissement et de bonification des eaux-de-vie et alcools, par SINIBALDI, rep. par MATRAY. — (Br. 267534. — 3 juin 1897. — 5 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer sous pression les eaux-de-vie et alcools avec du bois, des dérivés de la cellulose, du tannin, en présence d'acide ou d'alcali.

Description. — On chauffe, par exemple, au moyen d'un courant de vapeur d'eau ou autrement, dans un autoclave sous 12 à 15 atmosphères de pression pendant 24 heures, un des mélanges suivants : A) Alcool à 95° G.L., 1000; copeaux de chêne, 500 grammes. B) Eau-de-vie de marc à 55° G.L., 300; Copeaux de chêne, 100. C) Eau-de-vie des Charente à 50° G.L., 1 000 ; Copeaux de chêne, 300. Ces mélanges servent à colorer et à aromatiser 5 hectolitres d'eau-de-vie ou d'alcool. En A, on peut introduire de l'acide acétique pour produire des éthers et en B de la chaux pour oxyder. Les liquides alcooliques ainsi transformés peuvent être chauffés à 2 atmosphères pendant 24 heures en présence d'eau oxygénée, 100 centimètres cubes par hectolitres. On peut chauffer directement les eaux-de-vie, alcools, avec les copeaux, 500 grammes par hectolitre, à 12 ou 15 atmosphères pendant 24 heures.

Nouveau procédé de fabrication de la levure pressée, par HATSCHK, rep. par GRIMONT et KŒSTLER. — (Br. 267612. — 5 juin 1897. — 9 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la levure pressée consistant dans l'emploi de l'acide borique et de ses combinaisons ou mélanges, et dans la suppression de l'emploi de l'acide lactique.

Description. — On ajoute environ 1 partie d'acide borique par 50000 à 100000 parties de moût; on peut aussi employer le borate de soude, la glycérine, etc.

Procédé de développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique, en présence de certaines feuilles ainsi que d'extraction et d'utilisation desdits principes aromatiques, par JAGQUEMIN, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 268006. — 19 juin 1897. — 21 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Fermentation dans un liquide sucré de feuilles de framboisier, de mirabellier. Le liquide qui contient les principes aromatiques est mélangé aux alcools. Il est bon d'arrêter la fermentation avant sa terminaison.

Cert. d'add. au précédent brevet. — (Br. 268006. — 4 août 1897. — 30 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Extraction préalable des principes par digestion, infusion dans un liquide qui peut être sucré, et mise en fermentation de ces extraits.

Perfectionnements apportés à la purification des liquides alcooliques, par SOCIÉTÉ POUR L'EXPLOITATION DES BREVETS D'INVENTION CONCERNANT L'INDUSTRIE DE L'ALCOOL, rep. par THIRION. — (Br. 269372. — 6 août 1897 — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à neutraliser le liquide alcoolique par un alcali, puis à y ajouter des tartrates et hyposulfites pour enlever le mauvais goût.

Description. — Soit un liquide alcoolique contenant, par hectolitre d'alcool absolu, 30 grammes d'un mélange d'acides évalués en acide acétique. Si le corps alcalin employé est du carbonate de soude, il faudra, pour saturer les 30 grammes d'acide, 26,5 de carbonate. Dans ces conditions, on emploie deux fois ce poids de sel de Seignette et une demi-fois ce poids en hyposulfite.

Procédé de traitement des vins au moyen des aldéhydes viniques, par DE LUQUE, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 270647. — 21 septembre 1897. — 10 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Addition au vin, pour le conserver, de l'aldéhyde formique dans la proportion de 3 à 10 grammes par hectolitre, et de l'aldéhyde éthylique (de 10 à 30 grammes pour la même quantité de vin) afin de l'aromatiser (?)

Obtention d'un nouvel alcool par bon goût, par NETCHITCH, rep. par CASALONGA. — (Br. 270687. — 23 septembre 1897. — 11 janvier 1898.)

Objet du brevet.— Action de l'hydrogène naissant sur la carbite. L'hydrogène est obtenu par réaction de SO^4H^2 et de HCl sur le zinc, le fer et l'eau. (Il serait intéressant de savoir comment l'hydrogène, même naissant, pourrait transformer un carbure métallique ou un carbure d'hydrogène, en alcool; A moins que la combinaison carbonée ne contienne de l'oxygène, comme cela a lieu pour l'acétylure cuivreux, et encore il y aurait tout au plus réduction, et non formation du groupe CH OH ou de tout autre groupe caractérisant la fonction alcool. Du reste, ce n'est pas le cas ici, puisque l'auteur part de la carbite ou carbure de calcium.)

Mode d'imprégnation des bouchons en vue de les débarrasser du goût de bouchon et de leur conserver en même temps leur élasticité, par MILCH, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 270600. — 20 septembre 1897. — 7 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Traiter les bouchons lavés et chauds par un mélange d'aldéhyde formique et de glycérine.

Procédé pour améliorer et vieillir, même oxyder toutes les boissons alcooliques, par MOLLER, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 270877. — 29 septembre 1897. — 4 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Traitement des liquides alcooliques par l'eau oxygénée.

SUCRE

Epuration des jus sucrés par système de double défécation à froid, par WACKERNIE, 85, rue de la Pompe à Paris. — (Br. 267177. — 22 mai 1897. — 18 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Épuration des jus sucrés par système de double défécation à froid consistant : 1° Dans l'emploi de corps désalbuminisants (?) tels que le sulfate de zinc, la baryte ou autres; 2° emploi de deux défécations à froid : la première, au moyen d'une faible quantité de chaux, suivie d'une

filtration aux filtres-presses pour séparer les précipités que forme la chaux additionnée ou non d'autres bases ou oxydes ; la seconde, effectuée par le passage des jus clairs sur la chaux vive, suivie d'une décantation qui achève l'élimination des précipités avant tout contact de l'acide carbonique et l'action de la chaleur ; 3° solubilisation aussi complète que possible de la chaux à la seconde défécation pour produire dans les jus le maximum de sucrate de chaux et obtenir ainsi un titrage alcalin élevé et une forte réaction sur les substances azotées ; 4° saturation du liquide presque limpide par l'acide carbonique et utilisation du précipité pour faciliter la filtration du jus chaulé.

Perfectionnements apportés aux procédés d'épuration et de décoloration des produits sucrés dans les sucreries, les raffineries de sucre de mélasse, raffineries ou fabriques de glucose, par Loiseau, 17, rue Saint-Roch, Paris.— (Br. 267021.— 18 avril 1897.— 13 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un nouveau sucro-hydrocarbonate de chaux [$C^{12}H^{9}O^{9}, 2(CaOH^{2}O) + 4CaCO^{3}$] obtenu par l'action de l'acide carbonique sur une solution de sucre plus ou moins dense, mais relativement peu chaulée, en agissant surtout sur des solutions qui ont pu dissoudre toute la chaux qu'elles ont reçue sans faire intervenir l'acide carbonique ; mais il ne faut dans aucun cas que la dissolution soit saturée de chaux. Cette quantité de chaux de la dissolution sucrée calcaire ne doit pas atteindre la moitié du poids que la dissolution sucrée peut dissoudre. La température de 25° est la plus convenable pour fabriquer ce précipité ; il faut éviter que la température s'abaisse au-dessous de 25° C. Ce sous-carbonate peut être employé, seul ou concurremment avec le carbonate hydraté de chaux cristallisé, à l'épuration des jus sucrés, des sirops bruts et de tous les produits sucrés.

Procédé de décoloration et d'épuration des jus, par Manoury, rep. par Dumas. — (Br. 267810. 12 juin 1897. — 16 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration et de décoloration des jus et sirops en sucrerie et raffinerie, consistant dans l'addition de métaux réducteurs tels que le zinc, le plomb, etc., dans les jus sucrés en sucrerie et en raffinerie, qui, en raison de leur grande affinité pour l'oxygène, empêchent l'oxydation des jus et, par suite, la destruction du sucre.

Procédé d'épuration préalable des jus de betteraves, par Stutzer et Wernekinck.— (Br. 267980. — 18 juin 1897. — 21 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé pour la séparation de l'albumine et des acides organiques dans les jus verts de betteraves. Lesdits jus sont traités à la température de 75° C. par l'acide sulfureux, phosphorique, acétique, leurs sels, ou encore par le chlorure d'un métal terreux y compris le magnésium. Les acides organiques sont précipités par la chaux ou la baryte, les jus sont ensuite additionnés de kieselguhr (terre d'infusoires) dans la proportion de 2 $^0/_0$, puis ils sont filtrés avec de la chaux avant de passer par les phases subséquentes ordinaires de la fabrication du sucre.

Procédé d'épuration des jus sucrés au moyen des silicates, par Harm, rep. par Chassevent. — (Br. 268764. — 15 juillet 1897. — 15 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des jus sucrés au moyen d'un silicate contenant de la silice capable de se combiner chimiquement, ou d'un silicate contenant, s'il y a lieu, un oxyde de fer, comme l'argile ferrugineuse, riche en quartz ; le liquide est ensuite traité pour l'extraction de sucre. Il faut éviter la présence de la chaux.

Procédé d'épuration et de décoloration des jus sucrés par la poudre de zinc, de magnésium ou d'aluminium en présence d'alcali, chaux, potasse, etc., par Ranson, rep. par Baudart. — (Br. 268940. — 21 juillet 1897. — 19 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Est indiqué dans le titre, car le brevet ne donne aucune explication pour la mise en pratique du procédé (Voir plus haut le brevet Manoury qui indique l'emploi des métaux comme agents d'épuration et de décoloration. Le brevet Ramon a fait l'objet de rapports élogieux, mais nous ne pensons pas qu'il soit le dernier mot de l'épuration et de la décoloration des jus sucrés. Car, si l'action réductrice des métaux indiqués, en solution alcaline, peut avoir un effet favorable, il faut bien se pénétrer de ce fait, que la cuisson des sirops donnera toujours des produits colorés à cause de la présence des alcalis qui agissent sur le sucre et l'altèrent. En outre, il est bien difficile de calculer exactement la quantité d'agent réducteur à employer, de façon à ne pas avoir une réduction trop considérable qui porterait sur la matière sucrée, et donnerait des produits plus hydrogénés, tels que de la mannite.)

Procédé d'épuration des jus sucrés, égouts, mélasses de sucrerie, par Chameroy, 26 *bis*, rue des Pyramides (Lille).

Objet du brevet. — 1° Traitement par un sel métallique et la baryte ; 2° traitement par le phosphate bibasique d'ammoniaque.

Procédé rapide de préparation de sirops, spécialement en vue du raffinage, par Fontenille et Désormeaux. — (Br. 269393. — 7 août 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet.— Traiter le sucre fondu par 20–10 $^0/_0$ de noir fin, maintenir à une température inférieure à 100° ; 2° filtrer au filtre-presse après agitation suffisante et décoloration du sirop.

Perfectionnement dans le procédé d'extraction des sucres des mélasses à l'aide de l'hydrosulfure de baryum, par Steinberg, rep. par Blétry. — (Br. 269459. — 9 août 1897. — 3 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la récupération de la baryte en excès dans les eaux. Il consiste à les traiter par l'acide sulfureux conformément aux équations suivantes :

$$BaS^2H^2 + 2SO^2 = BaSO^4 + H^2O + 3S$$
$$2BaS^2HOH + 3SO^2 = 2BaSO^4 + 2H^2O + 3S.$$

Procédé d'épuration et de décoloration des jus sucrés et autres liquides renfermant des matières organiques colorantes, par PERRIN, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 270448. — 13 septembre 1897. — 5 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de l'hydrocarbonate de zinc pour la décoloration des liquides sucrés.

Procédé d'épuration des jus sucrés par des bases à l'état naissant, par RIVIÈRE, rep. par BERT. (Br. 270479. — 14 septembre 1897. — 5 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition aux jus sucrés de carbure de calcium ou de monosulfure de calcium.

MATIÈRES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET LEUR CONSERVATION

Nouveau procédé de conservation du lait, par GOUTS et DÉSORMEAUX, rep. par GOOD. — (Br. 266670. — 6 mai 1897. — 21 août 1897.)

Objet du brevet. — Traitement du lait par l'acide carbonique ou l'azote sous pression, puis chauffage à 36° C. pour chasser l'excès d'acide carbonique. Avec l'azote, il n'est pas nécessaire de chauffer. Enfermer enfin dans des récipients *ad hoc* aseptiques.

Procédé perfectionné pour la conservation du lait, par MURRAY, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 267478. — 1er juin 1897. — 4 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Additionner le lait de glycérine et d'eau et évaporer dans le vide jusqu'à réduction de 1/4 à 1/5.

Description. — Ajouter 250 à 750 grammes de glycérine à 50 kilogrammes de lait, additionner de plusieurs fois son volume d'eau.

Procédé de préparation, de conservation, de séchage et de transport du café au moyen du talc, par GRUBER, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 268907. — 20 juillet 1897. — 19 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'application du talc à la conservation du café en cerises, pour permettre de le traiter à cet état, même quelques mois après sa cueillette, afin d'en extraire les fèves et les fournir à la consommation.

Description. — On mélange au café 30 à 40 °/₀ de talc, on brasse à une température de 40 à 50° C. pendant 10 à 12 heures pour sécher, puis on sépare le talc si on doit traiter tout de suite le café; sinon on le laisse en contact avec 20 à 30 °/₀ de talc.

Perfectionnements dans le procédé d'extraction et la conservation du lait végétal des céréales, par LLOBET, rep. par MATRAY. — (Br. 268744. — 21 juillet 1897. — 19 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Exprimer les graines à l'état tendre, neutraliser le jus par du carbonate de soude, additionner de 3 °/₀ de glycérine, évaporer dans le vide à consistance de pâte, mettre en boîte et chauffer à 110° C. en autoclave.

Procédé de torréfaction du café, par FEITLER, rep. par NAUHARDT. — (Br. 269609. — 14 août 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la production d'un aspect brillant uniforme avec la possibilité de la conservation de l'arome, et caractérisé en ce que le café reçoit, pendant la torréfaction, une addition de jus de grenadine, de gomme, de chocolat, laque, vernis au succin ou autres produits résineux.

Procédé pour pasteuriser et stériliser le beurre et en assurer une longue conservation à l'état frais et pur, par Vve BLANCHON, rep. par CASALONGA. — (Br. 269811. — 21 août 1897. — 13 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le beurre par du chlorure de sodium et de l'acide citrique en deux bains successifs.

Description. — Diviser le beurre pour le soumettre à l'action d'un premier bain composé de : chlorure de sodium, 6 kilogrammes ; acide citrique, 600 grammes pour 100 litres d'eau et 70 kilogrammes de beurre ; laisser en contact dix jours. Passer ensuite dans un second bain composé de chlorure de sodium, 3 kilogrammes ; acide citrique, 300 grammes pour la même quantité d'eau ; sucre légèrement vanillé, 3 kilogrammes ; essence de noisette, 10 gouttes.

Fabrication de produits nutritifs par traitement de la levure, par GOODFELLOW, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 269933. — 25 août 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la levure préalablement lavée : 1° à l'action d'une liqueur acide ; 2° à l'action de la pepsine ; 3° à l'action d'un extrait pancréatique.

Description. — La levure, d'abord bien lavée à l'eau, exprimée, puis lavée à l'eau de chaux, est divisée en trois parts.

La première part est traitée par son poids d'une solution d'acide lactique ou chlorhydrique à une température de 100° à 120° Fahr. La deuxième part est soumise à une digestion à la température de 100° Fahr. avec un poids égal d'une solution de 0,20 °/₀ d'acide chlorhydrique et de 2 °/₀ de pepsine. La troisième, traitée par son poids d'une dissolution alcaline faible de carbonate de sodium, est mise à digérer à 100° Fahr. avec un extrait glycériné de pancréas employé dans la proportion de 5 °/₀ du poids du mélange alcalin. L'extrait pancréatique est préparé avec du pancréas, laissé 12 à 24 heures en repos et recouvert d'un linge humide, puis haché et mis en contact avec son poids de glycérine pendant 48 heures. On évapore les trois produits au degré voulu dans le vide.

Perfectionnements apportés à la fabrication du fromage de Roquefort, par d'HAUTERIVE et TRÉMOLET, rep. par ROUSSET. — (Br. 270056. — 30 août 1897. — 20 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication méthodique du fromage de Roquefort consistant à en extraire le petit lait, puis à l'exposer à un froid humide.

Description. — On sale les fromages (le temps de la salaison dure trois jours) pour en extraire le petit lait. On les met alors en moules et on les expose dans une cave froide à 7° C. et dont l'état hygrométrique est de 70° à 85°. Ensuite, on enveloppe de feuilles d'étain et on expose dans une cave à 3° ou 4° C. et très humide. On laisse plusieurs mois, au bout desquels on met les fromages dans les caves naturelles de Roquefort où ils s'affinent.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Produit chimique et liquide dit « Clemencetoleum » pour la destruction du ver blanc et des parasites de la vigne, par Clemencet, à Buisson (Côte d'Or). — (Br. 266613. — 7 mai 1897. — 27 août 1897.)

Objet du brevet. — Produit composé principalement de sel ordinaire, de chaux, de camphre, de poivre et de sucre.

Description. — On prend : Sel ordinaire, 140 grammes ; chaux hydraulique, 85 ; poivre, 45 ; savon noir, 40 ; camphre, 18 ; sucre, 30 ; eau sédative, 45 ; éther sulfurique, 30 ; huile ordinaire, 140 ; pétrole, 30 ; eau, 720 pour un litre de liquide.

Fabrication de phospho-carbure de calcium et son application comme insecticide et plus spécialement comme phylloxéricide, par Société industrielle du Valais, rep. par Chassevent. — (Br. 267273. — 25 mai 1897. — 23 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un phospho-carbure de calcium dégageant une grande quantité de phosphure d'hydrogène et destiné à la destruction des parasites et surtout du phylloxera.

Description. — On obtient ce phospho-carbure par addition de phosphate de chaux exempt de silice, comme le phosphate des os ou autres phosphates convenables, au mélange de chaux et de charbon employé pour la production du carbure de calcium. Pour le préparer, on ajoute 5 à 20 % de phosphate d'os à un mélange de 100 parties de chaux et 65 parties de charbon.

Fabrication d'un engrais consistant, facile à répandre, par Kovacs, chimiste à Buda-Pesth. — (Br. 268552. — 8 juillet 1897. — 8 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un engrais consistant à traiter les matières phosphatées avec de l'acide sulfurique à 50 %, puis à additionner de tourbe.

Nouveau produit, engrais surtout employé contre le phylloxéra, par Groc, à Lézos (Tarn-et-Garonne). — (Br. 268945. — 21 juillet 1897. — 19 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un engrais destiné à combattre le phylloxéra et autres parasites de la vigne.

Description. — On mélange : Alun pulvérisé, 60 kilogrammes ; piperne (?), 20 kilogrammes ; Sulfate de magnésie, 10 kilogrammes ; sulfate de fer, 5 kilogrammes ; nitrate de sodium, 5 kilogrammes. Mettre 20 à 30 grammes de cet engrais sur la souche déchaussée.

Nouveau produit dénommé « Bouillie Groc », anticryptogamique, insecticide, microbicide, par Groc. — (Br. 268946. — 21 juillet 1897. — 19 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Mélange à base de sulfate de cuivre, de magnésie, de fer, d'alumine.

Description. — Sulfate d'alumine, 35 kilogrammes ; sulfate de cuivre, 20 kilogrammes ; carbonate de sodium, 30 kilogrammes ; sulfate de magnésie, 10 kilogrammes ; sulfate de fer, 5. Mettre 500 à 1 500 grammes dans 100 litres d'eau.

Fabrication d'engrais au moyen de déchets de cuir et de phosphate de chaux, par Rowlands, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 269338. — 4 août 1897. — 30 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fermenter (?) des déchets de cuir jusqu'à désagrégation, puis ajouter du phosphate de chaux.

Description. — 5 parties de cuir fermenté, 8 parties de phosphate de chaux sont mélangées, puis on traite par une quantité suffisante d'acide sulfurique et on mélange intimement.

Application des solutions d'acide cyanhydrique dans les carbures méthaniques, dénommées « Zotoxine » à la destruction des insectes nuisibles vivants dans le sol et, plus particulièrement, du phylloxéra, par Schwartz, rep. par Danzer. — (Br. 269281. — 3 août 1897. — 29 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Saturer par un courant d'acide cyanhydrique du pétrole commercial (?) bouillant à 70°-80° C. L'acide sulfhydrique peut remplacer l'acide cyanhydrique.

Procédé de transformation rapide et économique des vidanges en engrais pulvérulent et très riche, par Mercier, rep. par Chassevent. — (Br. 269060. — 26 juillet 1897. — 20 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Addition aux vidanges de deux fois leur volume de tourbe.

Produit antiphylloxérique, par Mœbes, rep. par Bert. — (Br. 269650. — 16 août 1897. — 9 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Mélange de pyrite de fer et d'apatite.

Description. — Pyrite de fer, 90 kilogrammes ; apatite, 10 kilogrammes. Répandre 250 grammes à 1 000 grammes par cep en automne ou au commencement du printemps.

Engrais, par Société Gebruder Lins, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 269829. — 21 août 1897. — 13 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Engrais composé de poudre de viande, nitrate de soude, d'ammonium, chlorure de potassium, etc.

Description. — Poudre de viande, 100 parties ; nitrate de soude, 6 parties ; sulfate d'ammonium, 4 parties ; chlorure de potassium, 5 parties ; kaïnite, 20 parties ; superphosphate, 10 parties ; karnalite, 5 parties.

Liqueur antiseptique agricole, par Ducassé, avenue de La Bourdonnais (Paris). — (Br. 270148. — 2 septembre 1897. — 20 décembre 1897.)
Objet du brevet. — Solution de sublimé dans le chlorure de sodium.
Description. — Sublimé, 5 kilogrammes ; chlorure de sodium, 20 kilogrammes ; eau, 100 litres.

Procédé de préparation d'engrais artificiels, par Wolters, rep. par de Mestral. — (Br. 270497. 15 septembre 1897. — 6 janvier 1897.)
Objet du brevet. — Engrais constitué par un mélange de phosphate et de silicate alcalino-terreux.
Description. — Phosphate, 100 parties ; silicate alcalino-terreux, 60 parties.

Nouveau produit destiné à la destruction du phylloxéra et autres parasites, par de Luque, rep. par Chassevent. — (Br. 270646. — 21 septembre 1897. — 10 janvier 1898.)
Objet du brevet. — Emploi du formol en solution à 10, 20, 30 % (Ce mode d'emploi du formol ne constitue pas un brevet, à moins que cet emploi du formol ne soit considéré comme une découverte).

Perfectionnement dans la fabrication d'un aliment pour les bestiaux, par Kratz-Boussac, rep. par Thirion. — (Br. 270863. — 29 septembre 1897. — 18 janvier 1898.)
Objet du brevet. — Mélange de farine de tourbe avec de la mélasse et d'autres aliments tels que céréales, son, farine de maïs ou de fèves, etc.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — PARFUMERIE

Nouvelle espèce de savons et leur procédé de fabrication, par Jolles à Vienne (Autriche), rep. par Arnengaud, jeune. — (Br. 268169. — 24 juin 1897. — 28 septembre 1897.)
Objet du brevet. — Nouveau genre de savon composé d'un savon végétal ou animal additionné de produits minéraux tels que : amiante, farine fossile, stéatite, argile, etc.
Description. — 1°) 50 parties en poids d'amiante, 10 parties farine fossile, 20 parties stéatite, 10 parties écume de mer, 10 parties d'argile. 2°) 50 parties d'amiante, 15 parties farine fossile, 15 argile.
Chauffer doucement à fusion 100 parties de graisse végétale ou animale, ajouter sous forme de mince filet en agitant 55 parties en poids de lessive de soude à 38°B. Maintenir le chauffage 1/4 d'heure, puis ajouter les produits ci-dessus, maintenir en suspension en liqueur saline composé de 6 parties de potasse, 3 parties de chlorure de sodium, 1,5 de borax, 100 d'eau.

Cert. d'add. du 18 septembre 1897. 10 janvier 1898. — (Br. 268169.)
Objet du brevet. — Emploi de résines et d'acides sébaciques au lieu de graisses.

Perfectionnement dans le traitement de la graisse, par Société The Patent Granulaled Suet Company-Limited, rep. par Chassevent. — (Br. 268526. — 7 juillet 1897. — 8 novembre 1897.)
Objet du brevet.— Procédé d'épuration des graisses consistant à les soumettre à l'action d'un antiseptique, les chauffer et additionner de gélatine, puis précipiter la gélatine par l'alcool à 40°. Enfin la graisse séchée est moulée.
Description. — 67,250 kil. de graisse sont additionnés de 28 grammes d'acide borique. A 5,450 kil. de graisse liquéfiée on ajoute 85 grammes de gélatine dissoute dans 2,50 l. d'eau, puis on additionne d'alcool et on granule la graisse.

Fabrication et emploi de compositions de savon non corrosives et sans effet nuisible sur les fibres de laine et les couleurs, par Société Klug et Wolf à Dehnitz-Wurtzen (Allemagne), rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 268652. — 7 juillet 1897. — 8 novembre 1897.)
Objet du brevet. — Procédé consistant dans le mélange d'huile pour rouge et de savon alcalin.

Nouveau savon et son procédé de fabrication, par Encausse, rep. par Maulvault. — (Br. 268815. — 17 juillet 1897. — 28 novembre 1897.)
Objet du brevet. — Mélange de poudre de savon avec 10 à 20 % de fiel.

Procédé pour enlever à l'oléo-margarine le goût oléagineux qui lui est propre, par Christansen, rep. par Société Internationale des inventions modernes. — (Br. 268970. — 22 juillet 1897. — — 20 novembre 1897.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la caséine fraîche à l'état moulu à la margarine.

Savon à propriétés combinées, par Gesell, rep. par Matray. — (Br. 269162. — 29 juillet 1897. — 26 novembre 1897.)
Objet du brevet. — Addition au savon d'asbeste pour le frottement, et de poudre de bois pour absorber les antiseptiques qu'on ajoute au savon.

Procédé de blanchiment des huiles dit « Procédé Gourjon », par Gourjon, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 269497. — 10 août 1897. — 6 décembre 1897.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les huiles par un mélange de terre à foulon, de noir et de carbonate de sodium.
Description. — 1600 kilogrammes d'huile sont mélangés à 60 kilogrammes de terre à foulon, 14 kilogrammes de noir et 6 kilogrammes de carbonate sodique.

Sur une nouvelle classe de composés ayant l'odeur de violette, par VERLEY, rep. par JOSSE. — (Br. 269884. — 24 août 1897. — 15 décembre 1897.) (English Patent 14613, 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des alcools aromatiques de la série du cymène. On les prépare en faisant agir le chlorure d'aluminium sur le cymène en présence de chlorures d'acide, puis les cétones obtenues sont bromées et le brome est remplacé par un reste d'acide.

Description.— Exemple : 1 kilogramme de paracymène est additionné de 1 molécule de Al^2Cl^6. Faire le vide, verser goutte à goutte le chlorure de propionyle. La réaction terminée, le produit est lavé à l'eau, rectifié pour séparer le cymène et la propionylcymylcétone qui bout à 149°-152°C. sous 30 millimètres de pression. Cette cétone est dissoute dans 50 fois son volume de brome, le produit bromé est traité par une solution alcoolique d'acétate de soude, et on fait bouillir au réfrigérant ascendant 40 heures. On obtient le corps éthéré bouillant à 178°-181°C. sous 26 millimètres de pression. Sa densité est 10574 à 0°. Odeur de framboise et d'iris. Au lieu de bromer la cétone on peut préparer directement la cétone substituée en prenant un chlorure d'acide substitué. Ainsi, en faisant réagir le chlorure de monochloracétyle sur le cymène, on obtient l'acétone chlorée bouillant à 158-160°C. sous 20 millimètres. D = 1,102 à 0°C. On la traite par l'acétate de sodium et on obtient l'acétate de cymacétone bouillant à 175°-180°C. sous 29 millimètres. D = 1,0155. Odeur de violette.

Procédé de fabrication à froid de savon d'œuf, par SCHUH, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 270324. — 8 septembre 1897. — 28 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Ajouter directement à la graisse et à la lessive, avant la saponification, de l'albumine d'œuf additionnée préalablement de formol, dans le but de transformer l'alcali caustique libre en albuminate alcalin (?)

Procédé de neutralisation des huiles de coco ou autres huiles végétales et de fabrication de beurre de coco, par GOURJON et GUITTON, rep. par ARMENGAUD, aîné. — (Br. 270773. — 27 septembre 1897. — 13 janvier 1898)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'huile de coco par le carbonate de sodium, à maintenir à 100°-130°C. enfin, pour enlever les dernières traces de composé odorant, à soumettre à l'action de la vapeur sèche sous 2 ou 3 atmosphères de pression.

ESSENCES. — RESINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC

Nouveau procédé de fabrication de cire artificielle pour parquets, par MEYER, rep. par THIRION. — (Br. 266652. — 3 mai 1897. — 28 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une cire pour parquets composée de paraffine, de colophane et d'huile.

Description. — 100 kilogrammes de paraffine. 100 kilogrammes de colophane. 100 kilogrammes d'huile.

Perfectionnement apporté à la préparation de la gutta-percha artificielle et des caoutchoucs artificiels, par FENTON, rep. par FABER. — (Br. 266858. — 12 mai 1897. — 6 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à prendre des huiles végétales oxydables, à leur ajouter du goudron, de la créosote ou autres, puis mettre dans de l'acide azotique dilué à froid ou à l'ébullition jusqu'à résinification. L'acide peut être dilué à 1 ou 2 1/2 $^0/_0$; puis on oxyde rapidement. Pour la gutta, on ajoute de la laque dissoute dans l'alcool ou en poudre jusqu'à 20 $^0/_0$, puis on fait bouillir jusqu'à élimination du liquide. On peut ajouter de la chaux. Le produit peut se vulcaniser.

Procédé de saponification et de solidification des hydrocarbures pour la fabrication de briquettes distillables et combustibles, par le COMTE ARMAND JEAN DE MONTBY, Dr en médecine, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 267203. — 22 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de briquettes d'hydrocarbures consistant à les incorporer à un savon alcalin et résineux.

Description. — Essence de térébenthine, 2 kilogrammes. Résine 68. Suif 10. Lessive de soude ou de potasse 120. Ajouter l'essence à la lessive, puis la résine en poudre, enfin le suif et les hydrocarbures. Additionner la masse chaude après une heure de cuite, de brai, de poussière de charbon, de tourbe, puis de plâtre à raison de 5 $^0/_0$ du poids total, et faire des briquettes.

Procédé perfectionné d'épuration de la gutta-percha et d'autres gommes semblables, par VON WILMOWSKY, rep. par DELOM. — (Br. 267563. — 3 juin 1897. — 6 octobre 1897)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à traiter la gomme brute par de l'huile de pétrole à 72°-76°B., puis à laisser refroidir, laver, recueillir le précipité formé pendant le refroidissement.

Description. — On fait d'abord macérer la matière brute dans l'eau chaude, on fait sécher à 38°C., puis on en prend 0,454 kil. que l'on traite par 4,543 l. de naphte à 49°-60°C. On sépare par filtration la partie non dissoute; ensuite on refroidit à 5°C. — 15°C. et on dissout. Il se sépare un précipité au bout d'un temps variable suivant la qualité du produit, après vingt-quatre heures avec la gutta *prime red*, rouge première qualité, et après trois jours avec la qualité *hard white*, blanche dure. On sépare le précipité, on le lave, on le sèche à l'air chaud à l'abri de la lumière. On peut rendre le produit compact en augmentant lentement la température ou en l'exprimant au rouleau.

Mode de préparation des tissus employés dans la vulcanisation du caoutchouc, par GIRAUD, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 267575. — 4 juin 1897. — 6 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par la chaux les tissus ayant servi à la vulcanisation.

Traitement des hydrocarbures liquides par un réactif en solution alcoolique en vue de leur raffinage, par MICHELIN et Cie, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme). — (Br. 268184. — 25 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les hydrocarbures, à un moment quelconque, et plus spécialement après le traitement par l'acide sulfurique, ou après le traitement ordinaire par la solution alcaline, par des réactifs employés sous forme de solutions miscibles avec les hydrocarbures, rendus ainsi capables d'atteindre la dernière particule de corps étranger, qu'il s'agit de fixer ou d'éliminer.

Description. — *Exemple* : Soit à compléter le raffinage d'un éther de pétrole de 0,650 à 0,680 de densité distillant entre 60° et 120°C. ou d'une benzine de pétrole de densité 0,700 à 0,721 distillant entre 100° et 160°C., ces hydrocarbures ayant déjà été raffinés par les procédés ordinaires. Pour 100 kilogrammes d'hydrocarbure, éther ou benzine, on ajoute 200 à 500 grammes d'une dissolution alcoolique de potasse à 50 de potasse en plaque pour 100 centimètres cubes d'alcool à 93 %. On agite ; l'action est rapide. Au bout de quelques heures de repos, le liquide s'éclaircit, et l'on provoque la séparation d'une certaine quantité de matière restée en solution par addition de terre d'infusoires calcinée, de cendres d'os, de charbon de bois ou de préférence de carbonate de sodium sec, à raison de 500 grammes à 1 kilogramme, qu'on ajoute après avoir délayé dans un peu d'hydrocarbure, par 100 kilogrammes d'hydrocarbure qui passe à la distillation sans le moindre résidu. Si l'on a affaire à une benzine de schiste de 0,740 de densité distillant entre 100°C. et 170°C. à odeur bitumineuse très forte, on bat avec de l'acide sulfurique à 66°B. ou plus étendu ou fumant faible (25 à 30 % d'anhydride). Après séparation du goudron, on lave à l'eau et on ajoute, pour 100 kilogrammes d'hydrocarbure, 500 grammes de soude alcoolique préparée comme ci-dessus. Opérer comme il a été indiqué. Dans ces traitements, on peut récupérer la presque totalité des alcalis.

Procédé de désinfection des pétroles, par CH. HENRY, 2, rue Jean de Beauvais (Paris). — (Br. 268878. — 19 juillet 1897. — 18 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant surtout pour but l'élimination des produits sulfurés.

Description. — Le pétrole ayant subi les opérations de raffinage habituelles est soumis à l'action d'une lessive de potasse caustique à 45°B. (5 %). On laisse en contact une heure en agitant. Laver à l'eau ; puis ajouter 5 % d'une solution saturée de sous-acétate de plomb et filtrer.

Cert. d'add. du 26 octobre 1897. 15 février 1898. — (Br. 268878).

Objet du brevet. — Remplacer la potasse et le sous-acétate de plomb par 5 % de plombite de potasse, ce qui simplifie l'opération.

Procédé pour augmenter la solubilité du pétrole dans l'alcool, par GUTTMANN, HERZFIELD et BEER, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 268980. — 22 juillet 1897. — 20 novembre 1897.)

Objet du brevet. — L'alcool à 95-96 % ne dissout guère que 12 à 13 % de pétrole. Pour augmenter la solubilité, on ajoute 8 à 10 % de benzène qui porte la solubilité à 18-20 % et 4 % de naphtaline qui la porte à 23-24 %.

Procédé nouveau d'extraction de la gutta des plantes qui la renferment, par MAURICE, à Éclose par Bourgoin (Isère). — (Br. 269034. — 29 juillet 1897. — 30 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ventiler, léviger les portions de plantes réduites en poudre, dont se séparent les parties ligneuses, puis à soumettre à l'action des microbes, surtout du *bacillus amylobacter*.

Nouvelle composition alcoolique pour moteurs, par SOCIÉTÉ XYLOLYSE, à Zwadzki (Allemagne), rep. par MATRAY. — (Br. 269166. — 29 juillet 1897. — 26 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'un nouveau mélange liquide pour moteurs, consistant à mêler du pétrole avec de l'alcool par addition d'éther acétique, d'acétone et d'huile d'acétone.

Procédé pour la fabrication d'un produit chimique remplaçant partiellement l'huile de lin, par GOLDBLUM, fabricant à Lublin-Branowa (Pologne Russe). — (Br. 269366. — 5 août 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer du benzène à un savon de résine.

Description. — Dissoudre 50 parties de colophane dans 100 parties de benzol, ajouter à la solution 12 à 15 parties en poids de soude ordinaire ou de carbonate de soude. On remue, filtre et décante alors le mélange obtenu.

Graisse antifriction pour robinets et frottements divers, ainsi que pour l'entretien des vis, boulons, écrous, par DELAUNAY-BELLEVILLE, boulevard Richard-Wallace, 17 (Neuilly-sur-Seine).

Objet du brevet. — Préparation d'une graisse antifriction consistant à mélanger de la graisse minérale à du *Perfect Lubricator Dixon*.

Description. — On prend 100 parties de graisse minérale verte des États-Unis et 120 parties de *Perfect Lubricator Dixon*. Le tout est chauffé, à 60°-70°C. dans un mélangeur. Le *Lubricator* est un graphite lamelleux, très léger et onctueux.

Nouveau vernis solide, par LACHOWSKY, rep. par CHEVILLARD. — (Br. 269602. — 13 août 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Purification des gommes, puis utilisation de ces gommes pour produire le vernis. Ces gommes purifiées sont appelées *Vernis sans pareil*.

Description. — Pour obtenir le vernis, on dissout 40 parties de gommes purifiées dans 100 parties d'alcool.

Colle de caséine liquide et son procédé de préparation, par BOLDEB, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 270004. — 28 août 1897. — 20 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Additionner la caséine sèche de borax et d'ammoniaque.

Description. — 100 parties de caséine sèche, 800 d'eau, 2 de borax additionnées d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline sont chauffées une demi-heure jusqu'à l'ébullition.

Procédé d'épuration des térébenthines et en particulier de celle dite de Bordeaux, par De la Roche, rep. par Chassevent. — (Br. 270147. — 4 septembre 1897. — 21 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la térébenthine chauffée et mélangée d'essence avec de l'argile.

Description. — Mettre dans un autoclave ou une cuve chauffée à feu nu 50 à 60 kilogrammes de térébenthine de Bordeaux additionnée au besoin de 10, 15, 20 % d'essence de térébenthine, porter rapidement à l'ébullition et additionner par petites portions de 8 à 10 % d'argile smectique. L'argile s'empare d'une grande proportion d'huile de résine et de toute l'eau. On laisse refroidir lentement et on sépare la partie liquide de l'argile. La liqueur obtenue dénommée « gommeline » est refroidie et donne une belle térébenthine.

Traitement du pétrole et de ses homologues en vue de leur solidification et de leur liquéfaction après solidification, et de la séparation de leurs éléments constitutifs, par Lothammer, rep. par Benoit. — (Br. 270382. — 10 septembre 1897. — 30 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Ajouter au pétrole dans la proportion de 1 % une décoction de Panama à 10°-15°B., puis mettre en contact avec une plaque métallique à la température ambiante le produit gélatineux obtenu, pour le liquéfier.

Procédé de fabrication de caoutchouc artificiel, par Kastin, chimiste, et Mathew, fabricant de caoutchouc, à Edimbourg, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 270727. — 24 septembre 1897. — 13 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à une température comprise entre 18° et 27°C. des substances généralement résineuses ou analogues, telles que jeunes pousses et cônes de pin pendant 21 jours avec de l'acide sulfurique étendu au cinquième, filtrer, traiter par la chaux pour précipiter l'acide sulfurique. Après repos suffisant, additionner d'acide chlorhydrique. Le caoutchouc (C^5H^8) vient à la surface.

PAPETERIE. — CELLULOSE

Procédé pour munir le papier d'un enduit minéral propre aux usages d'imprimerie, par Scheufelen, chimiste à Oberlenningen sur Teck (Würtemberg). — (Br. 266662. — 5 mai 1897. — 28 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imbiber le papier d'abord de matériaux d'apprêt ou autres matières minérales et de combinaisons solubles de caséine, puis d'une solution de sulfate d'alumine et de sulfate de magnésie, de chlorure de chrome ou autres sels précipitant la caséine.

Procédé de fabrication de la cellulose à l'aide des huiles de goudron et autres substances analogues, par Buhle, à Cassel (Allemagne). — (Br. 266918. — 14 mai 1897. — 9 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Emploi des huiles de goudron, phénols, éthers de phénols à la température de 150°C. pour préparer la cellulose.

Procédé de fabrication de pâte de papier au moyen de la tourbe, par von Feszky, rep. par Chassevent. — (Br. 268334. — 30 juin 1897. — 3 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à laver d'abord la tourbe avec un acide ou des sulfates acides en présence d'alcali, puis à la soumettre à l'ébullition sous pression ordinaire ou variant de 1 à 7 atmosphères. On chauffe pendant une à sept heures.

Procédé de fabrication de cellulose divisée, par Société dite Vereinigte Köln Kottwerte Pulverfabriken, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 269422. — 7 août 1897. — 2 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer par méthode mécanique ou chimique (?) une masse divisée, tenace, cornée, sans emploi ni de pression mécanique, ni de matières gommeuses, ni de dissolvants ou autres agents chimiques (?)

Description. — Soumettre la matière cellulosique au déchiquetage en présence de l'eau.

Procédé de fabrication de papier buvard, papier à filtrer et de feutre fibreux mou, par Wolf, directeur de fabrique, à Triebschenderhof (Palatinat), rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 269461. — 9 août 1897. — 3 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre la bouillie fibreuse sur un tamis sans presser, faire sécher dans le vide sous la pression ordinaire de l'air, puis soumettre le feutre fibreux à une forte pression en le calandrant plus ou moins fortement.

Procédé de fabrication de substance imitant le drap, le feutre, l'ouate, au moyen de la cellulose, par Wolf, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 269465. — 9 août 1897. — 3 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la masse de cellulose égouttée et au besoin pressée, mais encore à l'état humide ou éventuellement humectée à nouveau est dirigée sur un système de cylindres cannelés ou sur des dispositifs capables d'agir d'une façon analogue, pour broyer, ployer, triturer et étirer, de sorte que la masse soit souple et fibreuse, comme du drap, du feutre ou de l'ouate.

Procédé pour rendre imperméable le papier glacé et le chromer, par Schiffer, rep par Blétry. — (Br. 269130. — 28 juillet 1897. — 25 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Imperméabilisation du papier consistant à le recouvrir d'une couche de gélatine, puis d'alun de chrome ou de chromate, et à l'exposer à la lumière pour insolubiliser.

Procédé de fabrication d'une matière fibreuse pour papier au moyen de la tourbe, par Zzchörner, à Vienne (Autriche), rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 268467. — 5 juillet 1897. — 5 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Fabrication de matière fibreuse de tourbe particulièrement destinée à la papeterie, consistant en ce que la tourbe, lavée et lessivée, c'est-à-dire traitée à la température ordinaire et sous pression par une solution alcaline faiblement concentrée (2 %) est blanchie ensuite au moyen d'une faible solution d'hypochlorite de chaux ou de soude (1° ou 2°B) à la température ordinaire ou sous pression, ou bien avant ou après le blanchiment, est de nouveau lessivée ou traitée par une solution alcaline plus faible que la première (environ 1 %) sous pression, ou à la température ordinaire. On peut répéter plusieurs fois l'opération.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MÉGISSERIE

Procédé de tannage, par Dolley, à Philadelphie, rep. par Matray. — (Br. 267277. — 25 mai 1897. — 23 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les peaux par l'aldéhyde formique.

Description. — Les peaux préparées pour le tannage sont mises en contact d'abord avec l'aldéhyde formique, en quantité telle qu'il y en ait 3 %, puis on augmente peu à peu la proportion, de façon à arriver à 10 % en une heure.

Application de l'or, de l'argent et de tous les autres métaux sur cuirs, peaux, étoffes, etc., par Decoin, rep. par Good. — (Br. 267606. — 5 juin 1897. — 8 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à dégraisser les peaux, puis à y étendre une solution de gutta ou autre, puis à éliminer le solvant en y mettant le feu (?) pour faire pénétrer la gutta, étendre ensuite sur cet enduit une poudre métallique, recouvrir enfin d'un vernis à l'alcool.

Procédé de décoloration des principes tannants à l'aide de matières oléagineuses, par Société anonyme de mouture et de produits chimiques, à Hemixem, près Anvers, rep. par de Mestral — (Br. 267991. — 18 juin 1897. — 21 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Chauffage des bois, jus et extraits tannants avec une matière oléagineuse solide ou liquide, telle que graines oléagineuses, à la température de 60°C. On peut, pour hâter la décoloration, chauffer à 100°C. La proportion de matière oléagineuse sera, suivant la nature du produit, de 3 à 10 %.

Perfectionnements apportés à la teinture des cheveux, poils et plumes, par Kellogg, rep. par Chassevent. — (Br. 267995. — 18 juin 1897. — 21 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Emploi du nitrate ammoniacal de nickel et de l'acide pyrogallique pour la teinture des poils, cheveux et plumes.

Procédé pour traiter les peaux en vue de leur conservation pour le transport, préalablement au tannage ou à d'autres préparations industrielles, par Scott, rep. par Brandon. — (Br. 268066. — 22 juin 1897. — 22 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les peaux dans une solution de mélasse à 10 ou 30 %.

Description. — On met la peau dans le liquide mélassique à 19°. Il se fait une fermentation après deux ou trois jours qui se continue deux ou trois jours encore. La liqueur descend à 10°5 — 11°B. On fait alors sécher la peau.

Procédé de tannage rapide des cuirs pour fouets de chasse et autres applications, par Deltombe et Marter, rep. par Blétry. — (Br. 268162. — 24 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les peaux de bœuf préparées d'avance à l'action d'un bain de bichromate de potasse, de borax, de sulfate de fer et de bisulfite.

Description. — Pour 100 kilogrammes de cuir en tripe, on prend : 3 kilogrammes de bichromate de potasse, 1 kilogramme de borax, 4 kilogrammes de sulfate de fer, 500 grammes de bisulfite. On dissout dans 500 litres d'eau, on laisse en contact les peaux pendant quinze à vingt jours, au maximum trente jours.

Nouvelle fabrication de peaux pouvant se laver à l'eau, par Garcin, rep. par Brocard. — (Br. 268321. — 2 juillet 1897. — 3 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre au tannage les peaux mégissées ou en cours de préparation.

Cuir d'asbeste et procédé pour le préparer, par Klinger, rep. par Thirion. — (Br. 269020. — 24 juillet 1897. — 21 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger des fibres d'asbeste à une solution de caoutchouc, et à réunir sous une forte pression en une matière semblable à du cuir.

Perfectionnement dans la préparation industrielle des extraits pour le tannage et la teinturerie, et surtout de l'extrait de Quebracho Colorado, par Dr Lorenzo Dufour, à Gênes (Italie), rep. par de Mestral. — (Br. 269024. — 24 juillet 1897. — 26 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Emploi des sulfites, bisulfites, hydrosulfites des métaux alcalins, terreux, de l'aluminium et du zinc, dans des proportions quelconques, soit seuls, soit réunis et mélangés aux extraits de tannage ou de teinturerie, ou en traitant directement avec les mêmes réactifs les bois dans des appareils de diffusion.

Description. — *Exemple* : 50 kilogrammes de bisulfite à 20°B. sont mélangés au produit tannant en chauffant une heure à 135°B. On obtient ainsi un extrait fluide soluble dans l'eau à froid.

Procédé de traitement des peaux d'agneaux ou de chevreaux pour leur donner un aspect velouté, par Théphonnet, rep. par Bert. — (Br. 269528. — 10 août 1897. — 6 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les peaux d'agneaux ou de chevreaux à l'action d'un bain de chaux pendant huit à quinze jours pour les dégraisser, puis à les effleurer au couteau quand elles sont humides ; on peut opérer l'effleurage avant. Enfin on trempe pendant six à vingt-quatre heures dans un bain d'alun additionné de bichromate de potasse, essore et étend.

Perfectionnements dans le traitement des jus tanniques pour les clarifier, les blanchir ou les décolorer, par Sandford, rep. par Chevillard. — (Br. 269628. — 14 août 1897. — 9 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Traitement des jus tanniques par l'albumine, en présence de fluorures alcalins, puis précipitation de l'albumine par la chaleur ou le réactif picro-citrique.

Description. — *Exemple* : 1 partie de fluorure d'ammonium est dissoute dans de l'eau à 25°-35°C. Ajouter 150 parties en poids de son ou de toute autre matière végétale albumineuse ; on exprime, filtre. Mélanger la proportion calculée de solution albumineuse à la liqueur tannique, à la même température toutes les deux. Chauffer à 60°C., pour coaguler l'albumine, pendant trois heures. Si l'on emploie l'albumine animale ajouter 1/4 à 1/2 du décolorant. Un litre de jus à 15°B. exige 254 à 510 grammes de décolorant de même densité, puis on verse la liqueur picro-citrique contenant 10 grammes d'acide picrique, 20 grammes d'acide citrique, 770 grammes d'eau, dans la proportion de 1/8 à 1/4 de la quantité totale de la substance active contenue dans le décolorant.

Procédé de tannage par l'aldéhyde formique, par Levinstein, négociant à Berlin, rep. par Boromé et Julien. — (Br. 270239. — 7 septembre 1897. — 27 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter aux peaux préparées à la manière ordinaire, 10 à 210 grammes de formol par peau suivant la qualité et le poids.

Procédé nouveau de mégissage et de conservation des peaux, par Gunzbourg et Grenouillet, à Vichy. — (Br. 270276. — 7 septembre 1897. — 27 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé nouveau de mégissage et de conservation des peaux consistant à soumettre les peaux, après le travail en rivière, à l'action d'un bain susceptible de dégager de l'acide sulfureux.

Simili cuir, dit : « Maroquine Gims » et son procédé de fabrication, par Thérin, rep. par Thirion. — (Br. 270415. — 11 septembre 1897. — 5 janvier 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre du caoutchouc dans de la benzine, et à y ajouter des rognures de cuir.

Description.— Dissoudre 500 grammes de caoutchouc dans 10 kilogrammes de benzine à froid. Quand la dissolution est complète, soit après quarante-huit heures, ajouter 1 à 2 kilogrammes de rognures de cuir, et malaxer vingt à trente minutes. La pâte est laminée.

METALLURGIE. — FER ET ACIER. — ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Perfectionnement aux fours électriques, par Derval, 23, rue Chauchat (Paris). — (Br. 267182. — 22 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à adapter au four proprement dit un appareil permettant : 1° de porter la matière à traiter à une température élevée avant son entrée dans le four ; 2° d'utiliser pour ce chauffage les calories produites pendant l'opération et celles résultant de la combustion des gaz quand ils sont combustibles ; 3° de traiter les matières sous forme d'agglomérés.

Procédé de fabrication de corps flexibles et élastiques par voie électrolytique, par Kruger, rep. par Assi et Genès. — (Br. 267125. — 20 mai 1897. — 16 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire des lames métalliques superposées électrolytiquement et séparées entre elles par un métal ou un alliage différent.

Perfectionnements dans les fours électriques, par Société the British aluminium Company limited, rep. par Thirion. — (Br. 267487. — 1er juin 1897. — 4 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à combiner avec le four une chambre reliée à un circuit destiné à produire une zone de chaleur, tandis que des gaz entrent et sortent de cette chambre, en même temps qu'un dispositif est adopté pour renverser périodiquement le parcours du gaz à travers cette chambre.

Liquide pour la trempe des fers et aciers, par Talleux et Closse, rep. par Boromé et Julien. — (Br. 267795. — 12 juin 1897. — 16 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un mélange d'un grand nombre de composés plus ou moins hétéroclites.

Description. — Voici la formule de cette ingénieuse mixture. Deux gouttes de bromure ou tout autre sel de mercure, 125 grammes de prussiate jaune, 10 grammes de suie, 10 grammes de chlorure d'ammonium, 5 grammes d'ammoniaque *en cristaux* (?) (1), 5 grammes d'acide chlorhydrique, 5 grammes d'acide oxalique, 5 grammes d'acide cyanhydrique, 5 grammes de cyanure de potassium, 5 grammes de sulfate de cuivre, 5 grammes de verre pilé, 5 grammes de borax, 10 grammes d'*arcantium* (?) 5 grammes d'acide borique, un demi décilitre d'urine, 1 litre d'eau.

(1) Carbonate sans doute.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acier, par De Estève Llatas, rep. par Carénon. — (Br. 267823. — 14 juin 1897. — 16 octobre 1897.) (Patente anglaise, 28800, du 16 décembre 1896.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que la proportion de chaque élément d'un acier varie toujours avec celle des autres. Depuis la qualité correspondant à 0,15 % de carbone, 0,625 % de manganèse et 0,025 de silicium pour acier doux jusqu'à celle qui correspond à 0,1 % de carbone, 0,20 % de manganèse et 0,45 % de silicium pour acier dur, on fait varier les divers éléments en tenant compte de ce que la proportion de manganèse diminue d'autant de fois 0,025 % et celle de silicium augmente de la même quantité, que le carbone augmente de 0,050 %.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Perfectionnement dans le traitement des minerais de nickel en vue de l'extraction du nickel et de la production d'une matière colorante à l'oxyde de fer, pat Storer, à Glasgow (Angleterre), rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 268187. — 25 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par du chlorure de fer les minerais de nickel et plus spécialement ceux de la Nouvelle-Calédonie, constitués par des oxydes, à une température de 190°C. pendant cinq à huit heures.

Description. — Le minerai, pulvérisé et passé au tamis à 24 mailles par centimètre, est additionné de perchlorure de fer à 26,5 %, dans la proportion de 800 kilogrammes de perchlorure par tonne de minerai. Ces proportions conviennent pour un minerai à 6 ou 8 % de nickel.

Le chlorure de nickel est traité pour obtenir le nickel.

Procédé d'enrichissement chimique des minerais d'or et d'argent par élimination à l'état soluble de l'argent, de l'antimoine et concentration du minerai restant, par Société de traitement de l'or combiné. Procédé Body. — (Br. 268274. — 29 juin 1897. — 30 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé applicable aux précipités arsenicaux, antimonieux, tellureux contenant de l'or.

Description. — On chauffe les minerais de manière à volatiliser les sulfures volatils, sans amener la fusion. Si la pyrite n'est pas assez sulfurée pour sulfurer tous les corps en question, il convient d'ajouter du soufre libre. On traite ensuite par un sulfure alcalin pour dissoudre les sulfures solubles dans ce liquide. Au lieu de se servir d'une solution sulfurée, on peut produire le sulfure alcalin au sein de la masse en introduisant un sulfate alcalin dans le vase clos.

Double métal, laiton et cuivre, par Martin, rep. par Assi et Genès. — (Br. 268306. — 29 juin 1897. — 30 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à prendre des laitons de qualité spéciale et à les recouvrir d'une légère couche de cuivre par électrolyse ou à la presse. Dans le cas de l'électrolyse on dispose une légère couche de zinc, d'étain ou d'argent, puis on chauffe au rouge et on presse fortement. Cette opération a pour but d'incorporer le cuivre; l'application de l'argent se fait en feuilles, à la presse, sur plaques ayant subi les dépôts ci-dessus.

Nouveau mode de traitement des minerais mixtes, blendo-galéno cuivreux, par de Becchi, rep. par Josse. — (Br. 268460. — 5 juillet 1897. — 5 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'extraction de la presque totalité du cuivre et de la majeure partie du zinc et du plomb, à l'état de pureté commerciale et d'une manière économique.

Description. — Mélanger le minerai avec 20 à 40 % de son poids de chlorure de sodium ou de résidus alcalins riches en chlorure et le soumettre au grillage. Le gaz chlore, l'acide chlorhydrique, etc., ainsi que le sels volatils sont condensés, le cuivre et le zinc le sont, partie en chlorures partie en oxydes. On traite par une solution de chlorure de calcium et on achève la séparation des métaux au moyen des eaux acides provenant des tours de condensation. La proportion de chlorure de calcium doit être suffisante pour précipiter tout l'acide sulfurique. La lixiviation du minerai grillé peut se faire à chaud ou à froid. La liqueur contient le zinc, le cuivre, le chlorure de calcium et l'acide chlorhydrique; le plomb et l'acide sulfureux restent à l'état insoluble. La liqueur est neutralisée par la chaux, puis traitée par l'oxyde de zinc à l'ébullition pour précipiter le cuivre; on peut également précipiter le cuivre par la chaux, le zinc ne précipitant qu'après le cuivre. Enfin, quand on a isolé le zinc, on le traite pour obtenir ce dernier à l'état métallique; de même pour le cuivre et le plomb.

Procédé de soudure à l'aluminium, par George, à Bruxelles, rep. par de Mestral. — (Br. 268934. — 21 juillet 1897. — 19 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Soudure à l'aluminium consistant à tremper le métal dans un bain de sel et d'essence de térébenthine.

Description. — On prépare le bain avec 1 partie de chlorure de sodium et 2 parties d'essence de térébenthine, ou autres analogues. Chauffer les pièces au rouge sombre, puis les tremper dans le bain. Ce traitement a pour but de modifier l'état moléculaire du métal. Après cette trempe, les parties à souder sont légèrement saupoudrées de borax; on y interpose l'aluminium.

Procédé d'étamage de tous métaux au moyen d'un liquide à froid, par Berton, rep. par Assi et Genès. — (Br. 269116. — 27 juillet 1897. — 23 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Liqueur contenant de l'étain en poudre impalpable, composée d'eau, de chlorure d'ammonium, de chlorure de zinc et facultativement d'acide chlorhydrique.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis et Wahl

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN EN AVRIL ET MAI 1898

Analysés par M. Gerber

Procédé de préparation de couleurs anthracéniques, bleues et violettes, solubles à l'eau. Badische anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. 96059 — 14 février 1897.)

Le brevet 87729, décrit la préparation de couleurs bleues solubles à l'eau et teignant sur mordants, obtenues par réduction de la dinitroanthraquinone au moyen d'agents divers : chlorure d'étain en milieu acide ou alcalin, sulfure de sodium ou d'ammonium, etc., et solubilisation par l'acide sulfurique fumant à 130°C. (1).

Ces colorants, acides polyoxyanthraquinonesulfoniques, ou leurs éthers sulfuriques ou boriques se condensent avec les phénols, les acides phénolcarboniques ou leurs dérivés, pour former de nouvelles matières colorantes, solubles à l'eau, qui jouissent de la précieuse propriété de teindre la laine non-mordancée, sur bains acides, en nuances bleues et violettes très nourries. La condensation s'effectue plus aisément avec les éthers sulfuriques ou boriques qu'avec les matières colorantes polyoxyanthraquinoniques elles-mêmes.

Nouvelles couleurs disazoïques secondaires dérivées de l'acide α_1-naphtylamine-α_4-monosulfonique. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. n° 96083 du 9 décembre 1892.)

Parmi les acides naphtylaminesulfoniques, nous avons relevé tout particulièrement l'acide α_1-naphtylamine, α_4-monosulfonique en raison de sa propriété de fournir, par union avec les diazodérivés des combinaisons amido-azoïques, de belles couleurs brunes, violettes noires, noires-bleutées et noires pures. Ces couleurs montent sur la laine non mordancée en bains neutres ; quelques-unes donnent des nuances résistant au foulage.

Nous copulons notamment avec l'acide α_1-naphtylamine α_4-monosulfonique les amidoazodérivés de l'aniline, de ses dérivés sulfoconjugués ou carboniques et ceux de l'α-naphtylamine ou des acides α-naphtylaminesulfoniques.

Procédé pour développer sur fibre des nuances roses d'un colorant azoïque à base de β-naphtol et d'α_1 nitro β_1 naphtylamine. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. n° 96057 du 1er juin 1897.)

On imprime sur tissus imprégnés au β-naphtol, avec une couleur à base du diazodérivé de l'α_1 nitro β_1-naphtylamine récemment préparé ou stabilisé par le procédé du brevet n° 85387 (2). Les nuances orangées obtenues, dont la teinte est peu modifiée par le lavage, virent au rose par un passage au bain de savon chaud. Les nouveaux roses sont plus bleutés et plus solides que ceux de nitrophénétidine.

Procédé de préparation de produits d'oxydation de l'acide dinitrostilbènedisulfonique du brevet n° 79241. Farbwerk Muhlheim « anciennement » A. Leonhardt et Cie. — (Br. n° 96107 du 16 avril 1893.)

Le brevet 79241 décrit un composé obtenu en traitant l'acide p-nitrotoluènesulfonique par des lessives de soude caustique d'une concentration minimum de 10°Bé à des températures inférieures à 100°C. Le rendement est le meilleur avec de la soude à 17°Bé à une température d'environ 80°C. Ce corps offre la composition d'un acide dinitrostilbènedisulfonique.

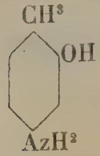
En l'oxydant, en solution acide, il se transforme en nouvelles couleurs de nuances plus jaunes ou plus verdâtres que celles de l'acide dinitrostilbènedisulfonique. On réalise l'oxydation par exemple par un chromate, en liqueur sulfurique concentrée, ou par le bioxyde de plomb en liqueur étendue. On étend éventuellement le produit de la réaction, neutralise au sel de soude et précipite la matière colorante de la liqueur filtrée par addition de sel.

Couleurs jaunes-orangées basiques de la série des phtaléïnes. Basler Chemische Fabrik Bindschedler, à Bâle. — (Br. n° 96108 du 9 juillet 1896.)

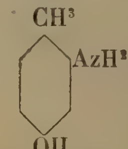
On sait que les véritables rhodamines ne peuvent être produites qu'avec des m-amidophénols dont la position para vis-à-vis d'un groupe amido est inoccupée. Cependant, l'acide dialcoylamido-oxybenzoyl-

(1) Voir nos brevets de 1892 et 1893.
(2) Page 144 des brevets de 1896.

benzoïque peut être condensé avec des m-amidophénols dont la position para n'est pas libre, par exemple avec le p-amido-o. crésol.



On obtient ainsi une couleur basique du groupe des phtaléïnes, très différente de la rhodamine correspondante, dérivée de l'o-amidoparacrésol :



La condensation s'effectue avec séparation d'ammoniaque, et la couleur produite appartient sans doute à la série des colorants du rhodol. Les teintures rouges orangées qu'elle fournit sur coton tanné ne peuvent être obtenues avec les rhodamines même les moins violacées.

Les nouveaux colorants s'éthérifient facilement ; leurs éthers donnent des sels solubles à l'eau, teignant le coton mordancé au tannin, la laine et la soie en nuances rouges jaunâtres.

Couleurs bleues de la série du diphényl-o-tolylméthane. Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. n° 96230 du 8 décembre 1896.)

Les nouveaux colorants s'obtiennent en sulfoconjuguant les dérivés benzylés du triamidodiphényl-o-tolylméthane et oxydant les leucobases sulfoconjuguées. On peut aussi sulfoconjuguer les colorants dérivés de ces leucobases par oxydation préalable ou obtenus par tout autre moyen.

Lorsqu'on prépare le benzyltriamidodiphényl-o-tolylméthane par condensation de la monobenzyl-o-toluidine avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol, il se forme deux bases isomériques qui toutes deux engendrent par oxydation des couleurs violettes basiques. Ces isomères ne se comportent pas de même à la sulfoconjugaison. On peut les séparer par addition de sel marin à la dissolution d'un de leurs sels ; l'une des bases est déplacée, sous forme de chlorhydrate résineux ; l'autre reste dissoute. Cette dernière est seule intéressante pour le procédé actuel.

Les nouveaux colorants sont en poudres cuivrées à éclat métallique. On les obtient facilement cristallisés par évaporation de leurs solutions aqueuses concentrées. Leurs solutions sont bleues ; elles ne virent pas par addition d'ammoniaque ou de sel de soude ; mais elles deviennent violettes par ébullition avec de la soude caustique. Les nuances obtenues sur laine et soie, en bains acides, sont bleues avec reflet vert.

Procédé de préparation d'acide diamidoanthrarufinedisulfonique « Farbenfabriken » Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. n° 96364 du 18 février 1897.)

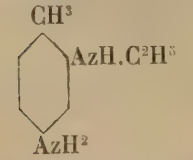
En sulfoconjuguant, nitrant et réduisant successivement l'anthrarufine, on obtient un acide diamidoanthrarufinedisulfonique. Ce composé est un colorant anthracénique bleu dont les nuances sur laine non mordancée, en bains acides, peuvent rivaliser avec celles des bleus de la série du triphénylméthane qu'elles surpassent de beaucoup par leur solidité.

Les sels alcalins de l'acide diamidoanthrarufinedisulfonique sont bien solubles dans l'eau pure ; l'acide colorant est déplacé de ces liqueurs d'un bleu pur par les acides minéraux. Il est insoluble dans l'alcool froid, dans l'acide acétique cristallisable. Sa solution dans la soude caustique étendue est d'un beau bleu-vert. Il égalise bien en teinture.

Les procédés de sulfoconjugaison, nitration et réduction n'offrent aucune particularité. On attaque l'anthrarufine par l'acide sulfurique fumant à chaud ; on nitre directement l'acide disulfonique formé en ajoutant de l'acide nitrosulfonique au produit refroidi. La réduction peut s'effectuer en milieu acide ou alcalin.

Procédé de production d'azoïques bleus-noirs sur fibre. Kinzlberger et Cie, à Prague. — (Br. n° 96361 du 28 mars 1897.)

Sur fibre ou tissu imprégné au β-naphtol, on développe des colorations bleues-noires à l'aide des amidochrysoïdines dérivées de métadiamines alcoylées. On unit par exemple la monoéthyltoluylène-diamine :



avec le diazo dérivé de l'amidoacétanilide. En saponifiant l'azoïque formé, on obtient le monoéthyltriamidoazotoluènebenzène :

$$H^2Az.C^6H^4 — Az^2 — C^6H^2.CH^3.(AzH.C^2H^5).AzH^2.$$

Cet amidoazoïque est diazoté, suivant les procédés usuels, par le nitrite et l'acide chlorhydrique, en liqueur glacée ; on épaissit la solution diazoïque et imprime sur tissu à fond de β-naphtol.

Procédé de préparation de couleurs amidoazoïques dérivées de l'acide β-amidonaphtol-sulfonique du brevet n° 53023. Addition au brevet 90770 [1]. Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. n° 96430 du 6 décembre 1892.)

Le brevet n° 90770 décrit de nouvelles couleurs amidoazoïques obtenues par réduction alcaline des azoïques résultant de l'union du diazodérivé de la p-nitraniline, p-nitrotoluidine, $\alpha_1\alpha_2$ nitronaphtylamine d'une part avec un acide amidonaphtoldisulfonique d'autre part.

Ces mêmes couleurs peuvent s'obtenir en partant des monoacétyldiamines correspondant aux nitramines précitées. On en prépare le diazodérivé que l'on fait agir en solution alcaline ou faiblement acide sur l'acide amidonaphtoldisulfonique, et l'on élimine le groupe acétyle en faisant bouillir la solution alcaline de l'acétylamidoazoïque formé. On peut opérer aussi la saponification en milieu acide ou simplement par l'eau avec ou sans pression.

---

(1) Page 140 des brevets de 1897.

Procédé de préparation de couleurs amidoazoïques dérivées de l'acide amidonaphtolsulfonique G du brevet n° 53076. Addition aux brevets n° 91283 (1) et n° 95856. « FARBWERKE » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. n° 96496 du 6 décembre 1892.)

Les brevets précédents ont réservé le mode de préparation de colorants analogues à ceux du brevet n° 90770 par l'action des p-nitramines diazotées sur l'acide amidonaphtolsulfonique G et réduction des amidoazoïque nitrés obtenus.

Ces mêmes colorants peuvent être obtenus en partant des monoacétyldiamines correspondant aux nitramines en question. On diazote, couple avec l'acide γ-amidonaphtolsulfonique (acide G) en solution acide, et saponifie les colorants acétylamidoazoïques obtenus par un acide minéral, un alcali ou simplement par l'eau, éventuellement sous pression.

Produits de condensation des quinones et des phénols. PAUL FRIEDLAENDER et SIEGFRIED BLUMENFELD, à Vienne. — (Br. n° 96565 du 3 février 1897.)

En faisant agir une quinone sur un phénol à température élevée, avec ou sans le concours d'agents déshydratants, on obtient des produits de condensation incolores, aisément solubles dans les alcalis. Les solutions se colorent en absorbant l'oxygène de l'air en nuances diverses suivant les constituants. La condensation peut s'opérer aussi en présence d'agents de dilution comme l'alcool ou même en solution aqueuse.

Les produits de cette série, décrits par les auteurs, dérivent de la benzoquinone, de l'α et de la β-naphtoquinone d'une part avec la résorcine, le pyrogallol et l'α-naphtol d'autre part. Ils sont destinés à la fabrication de matières colorantes ou à des usages pharmaceutiques.

Couleurs polyazoïques dérivées de l'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylènediamine β_3-sulfonique. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. n° 96669 du 1er mai 1897.)

L'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylènediamine β_2-sulfonique du brevet n° 89061 (2) a la remarquable propriété de pouvoir fixer deux molécules diazoïques.

Parmi les nombreux colorants polyazoïques que l'on peut créer de ce chef, les plus intéressants jusqu'ici ont été obtenus en unissant le produit intermédiaire, formé par l'union d'une para diamine avec un acide oxycarbonique, avec un dérivé monoazoïque de l'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylènediamine β_3-sulfonique.

Ces colorants qu'on peut représenter schématiquement ainsi :

$$\text{Acide naphtylènediaminesulfonique}\begin{cases}Az^2 - R \\ Az^2 - R^1 - Az^2 - \text{Acide oxycarbonique.}\end{cases}$$

R étant un reste d'amine comme l'α-naphtylamine par exemple, R' le reste d'une paradiamine, teignent le coton sur bains de sel ou bains légèrement alcalins en nuances brunes qu'un passage en sels métalliques modifie en formant des laques.

Procédé de transformation d'acides indophénolthiosulfoniques en couleurs thiaziniques. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. n° 96690 du 22 octobre 1893.)

Les acides oxynaphtindophénolthiosulfoniques, qui se forment par condensation des acides p-diaminethiosulfoniques ou de leurs sulfures ou mercaptans avec :

l'acide, $\alpha_1\beta_1$ dioxynaphtaline β_3-sulfonique
ou l'acide α_1-amido β_1-naphtol β_3-sulfonique.

subissent, lorsqu'on les chauffe avec des acides minéraux concentrés, une nouvelle condensation avec formation d'un anneau fermé thiazinique.

La réaction, presque quantitative, fournit des thiazines teignant sur mordants en nuances bleues.

Procédé d'obtention de noir d'aniline d'oxydation solide, avec le concours d'acide lactique ou de lactates. C. H. BOEHRINGER et fils, à Nieder-Ingelheim s/Rhin. — (Br. n° 96600 du 19 mai 1896.)

Les sels d'aniline à acide organique préconisés pour les compositions à noir d'aniline, comme le tartrate par exemple, ont l'inconvénient d'être relativement peu solubles, de produire sur le tissu des croûtes dures qui disparaissent avec difficulté à l'étuve d'oxydation et rendent irrégulier le développement du noir. Nous évitons ce défaut en employant le lactate d'aniline produit par le mélange d'une molécule d'aniline avec une molécule d'acide lactique.

Pour fixer d'autre part l'acide chlorhydrique mis en liberté durant le développement du noir, nous employons, au lieu d'acétate d'alumine, le lactate de la même base. Le tissu ainsi imprégné reste toujours mou et souple parce qu'il ne se produit pas de séparation d'alumine comme dans le cas de l'acétate. Le lactate d'aluminium s'obtient par double décomposition entre le sulfate d'aluminium et le lactate de baryum.

Couleurs bleues-violettes de la série des rosanilines. CHEMISCHE FABRIK « anciennement » SANDOZ, à Bâle. — (Br. n° 96402 du 25 juin 1896.)

Lorsqu'on condense la β-naphtylamine avec la tétraméthyldiamidobenzophénone, on obtient des traces seulement d'un colorant bleu analogue à celui qui se forme en grande quantité dans les mêmes conditions avec l'isomère α. Le produit principal de la réaction est un composé violacé rouge du groupe des auramines. La condensation se passe au contraire régulièrement, avec formation d'une molécule du type triphénylméthane, lorsqu'on part des β-naphtylamines alcoylées. Celles-ci se comportent comme amines tertiaires normales et donnent, avec un bon rendement, des colorants bleus-violets.

---

(1) Page 143 des brevets de 1897. — (2) Page 56 des brevets de 1898.

Nous avons reconnu que tous les colorants de ce groupe qui contiennent le reste β-naphtyle se sulfoconjuguent facilement en conservant leurs belles nuances vives alors que les colorants correspondants, à reste d'α-naphtylamine, ne fournissent que des sulfoconjugués à nuances ternes et rougeâtres.

La couleur préparée avec la méthylphényl-β-naphtylamine et la tétraméthyldiamidobenzophénone, suivant le procédé de condensation du brevet n° 27789, est un beau violet. En la sulfoconjuguant au moyen d'acide sulfurique fumant ou de chlorhydrine sulfurique, on en dérive un violet acide remarquable par la vivacité et la solidité de ses nuances.

Procédé de préparation de dérivés de l'o-tolylrhodamine et de l'o-tolylrhodol. Addition au brevet n° 87028. Badische anilin und sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. n° 96668, du 31 juillet 1896.)

Au lieu de condenser 1 molécule d'anhydride phtalique avec 2 molécules de m-oxyphényl-o-tolylamine (brevet n° 44002), on prépare des o-tolylrhodamines mixtes par condensation de 1 molécule d'anhydride phtalique avec 1 molécule de la dite m-oxyphényl-o-tolylamine et 1 molécule d'un autre m-amidophénol.

Les colorants à l'alcool ainsi formés sont solubilisés par sulfoconjugaison.

Si l'on remplace cette seconde molécule de m-amidophénol par de la résorcine — dans ce cas il convient d'employer le bisulfate de potassium comme agent de condensation — c'est un colorant intermédiaire entre les rhodamines et la fluorescéine qui prend naissance, auquel nous donnons, suivant les règles de nomenclature adoptées, le nom de o-tolylrhodol. Le sulfoconjugué qu'on en dérive ressemble beaucoup à celui de l'o-tolylrhodamine mixte contenant 1 molécule de m-amidophénol.

Procédé de préparation de bases de la série du diphénylméthane. Kalle et Cie, à Biebrich s/Rhin. — (Br. n° 96762, du 11 décembre 1894.)

L'alcool amidobenzylique jouit de la propriété de se condenser facilement avec les amines aromatiques ou leurs sels pour engendrer des molécules diphénylméthaniques. La condensation avec l'aniline, par exemple, s'effectue suivant la formule :

$$AzH^2.C^6H^4.CH^2.OH + C^6H^5.AzH^2 = CH^2\begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{cases} + H^2O.$$

Cette réaction se produit avec les deux modifications de l'alcool amidobenzylique : la modification cristallisée, soluble à l'eau, point de fusion 65°, décrite dans le brevet 83544 et l'amorphe peu soluble. Il suffit de chauffer les deux constituants au bain-marie, avec ou sans agent de dilution. Les conditions de concentration et de température peuvent être variées beaucoup. Le concours d'un agent de condensation, comme le chlorure de zinc, active la réaction.

Procédé de préparation d'alcools anhydro-p-amidobenzylique et anhydro-p-amidotoluylique. Addition au brevet 95600. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. n° 96851, du 15 janvier 1895.)

Nous avons constaté par l'expérience que, pour condenser l'aniline ou l'orthotoluidine avec l'aldéhyde formique à molécules égales, il n'est pas indispensable d'opérer en présence d'un excès d'acide minéral. La réaction s'effectue dans le même sens avec 1 molécule seulement, et même avec une moindre proportion d'acide.

La genèse de l'alcool amidobenzylique, amidotoluylique ou de leurs anhydrides s'explique de la façon suivante. Il se forme d'abord un dérivé chlorométhylé à l'azote :

$$\underset{\text{(benzène)}}{AzH^2.HCl} + CH^2O = \underset{\text{(benzène)}}{AzH.CH^2Cl} + H^2O$$

L'exochlorméthylaniline formée se métamorphose, à la longue, à la température ordinaire, en solution aqueuse, en anhydro-p-amidobenzylalcool polymère, en perdant de l'acide chlorhydrique. La réaction est plus rapide à l'ébullition, en présence d'eau seule ou acidulée, encore plus avec un alcali dilué.

Procédé de préparation d'alcool anhydrométhoxy-p-amidobenzylique et d'homologues. Addition au brevet précédent. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. n° 96852, du 20 janvier 1895.)

Par extension du procédé décrit dans le brevet n° 95184 et dans ses additions 95600 et 96851 (ci-dessus) nous avons obtenu, en faisant agir l'aldéhyde formique sur l'o-anisidine et sur les éthers-phénols homologues, les alcools correspondants, l'alcool m-alcoyloxy-p-amidobenzylique et ses homologues.

Ces composés, dont la constitution se rapproche de celle de la vanilline, offrent, de ce fait, ainsi que par la facilité avec laquelle ils se condensent avec les bases aromatiques pour donner naissance à des dérivés du diphénylméthane, un grand intérêt technique.

L'alcool m-méthoxy-anhydro-p-amidobenzylique se sépare sans peine du produit brut de réaction en précipité cristallin, grenu, dont le point de fusion s'élève par des cristallisations successives de 160 à 205° C. Il est presque insoluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans le benzène. Ses solutions dans les acides minéraux sont colorées en jaune intense. Chaque goutte de nitrite versée dans la solution de l'amido-alcool dans l'acide chlorhydrique étendu détermine la formation immédiate d'un volumineux précipité incolore de la nitrosamine correspondante.

Procédé de préparation de couleurs trisazoïques directes, Actien Gesellschaft fur anilinfabrikation, Berlin. — (Br. n° 96767, du 19 janvier 1892.)

On combine 1 molécule de diamine tétrazotée avec 1 molécule d'acide amidonaphtoldisulfonique du brevet n° 53023. Le produit intermédiaire obtenu est à nouveau diazoté, puis saturé par deux composants différents On obtient ainsi des couleurs trisazoïques directes intéressantes.

Ainsi, la combinaison du tétrazodérivé intermédiaire avec 1 molécule sulfonique, avec l'acide β-naphtol-α-sulfonique, par exemple, et avec 1 molécule d'un constituant non-sulfoconjugué, comme l'$\alpha_1\beta_3$ amidonaphtol, engendre un colorant substantif, différant des produits du même type actuellement connus, parce que, tout en étant fort soluble, il tire à fond sur la fibre et qu'en même temps il donne les nuances bien nourries et chaudes des colorants contenant la m-phénylènediamine ou l'acide α_1 amido α_3 naphtol parmi leurs constituants.

Procédé de préparation d'amido-oxydérivés et de nitrodérivés aromatiques, FARBWERKE, « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à HŒCSHT s/M. — (Br. n° 96853, du 31 octobre 1896.)

Lorsqu'on traite les composés nitrés en solution dans l'acide sulfurique concentré par la poudre de zinc, à température convenable, il se forme, en même temps qu'une amine, par réduction du groupe nitro en amido, des composés phénoliques, par introduction d'un oxhydryle dont la position est déterminée par celle du groupe nitro préexistant.

Ainsi, en partant du nitrobenzène, on obtient le p-amidophénol ; en partant de l'acide m-nitrobenzoïque, on obtient l'acide p-amidosalicylique, et avec la dinitro-anthraquinone on produit une certaine quantité d'une diamido-dioxyanthraquinone.

Procédé de préparation d'o-nitrochlorbenzène au moyen d'un mélange d'ortho et de paranitro-chlorbenzène, CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM, à Francfort s/M. — (Br. n° 97013, du 15 mai 1897).

D'après Beilstein et Kurbatow (1), il serait impossible de séparer l'o et le p-nitrochlorbenzène par rectification directe à cause de la faible différence des points d'ébullition, l'ortho-dérivé bouillant à 243°, le paradérivé à 242°.

Nous avons reconnu l'inexactitude de ces données et constaté que la différence entre les points d'ébullition des deux isomères n'est pas de 1° seulement mais bien de 6 à 7° C. Le paranitrochlorbenzène bout :

sous 753 millimètres de pression à 238°, l'isomère ortho bout à 245°,5
» 8 millimètres de pression à 113°, » » 119°.

Néanmoins, cette différence est trop faible pour permettre une séparation technique des deux isomères par fractionnement. Nous sommes arrivés au résultat en alternant la distillation fractionnée avec des cristallisations. Le mélange d'isomères o et p, résultant de la fabrication du p-nitrochlorbenzène, est distillé sous la pression ordinaire. Les fractions les plus élevées, contenant une proportion dominante d'orthodérivé et, de leur côté, les fractions à point d'ébullition le plus bas, riches en isomère para, sont individuellement soumises à la cristallisation fractionnée. Les cristaux sont séparés à l'essoreuse froide, et les liquides mères épais de deux séries de cristallisations sont réunis pour être de nouveau rectifiés et ainsi de suite.

Nouvelles couleurs substantives pour coton, FARBENFABRIKEN FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. n° 96768, du 10 mai 1894.)

Les acides chlornaphtolsulfoniques, dont un groupe sulfo est situé en méta par rapport à l'hydroxyle, communiquent aux couleurs azoïques, dans la molécule desquelles ils sont entrés par combinaison avec des diazos, une grande résistance à la lumière, aux alcalis et aux acides.

Cette circonstance est surtout marquée dans les azoïques teignant directement le coton, formés par union des diazos de la déhydrothioluidine, ses analogues, produits de substitution et acides sulfoniques dérivés, avec l'un des acides chlornaphtol sulfoniques suivants :

β_3 chlor α_1 naphtol β_2 sulfonique.
β_4 chlor α_1 naphtol β_2 sulfonique.
β_3 chlor α_1 naphotl β_2 α_3 disulfonique.
α_4 chlor α_1 naphtol β_2 β_3 disulfonique.

Tous ces acides peuvent être considérés comme produits de substitution chlorée de l'acide α_1 naphtol β_2 monosulfonique du brevet n° 73349, ou de l'acide disulfonique qu'on en dérive.

Les couleurs thio-azoïques de ce type montent très bien sur le coton non mordancé en nuances rouges, bleues et violettes-rouges assez vives et remarquables par leur stabilité à l'égard des alcalis et des acides.

Couleurs disazoïques et polyazoïques préparées en partant des acidyle-m-diamines. Addition aux brevets n°s 86791 et 94635, FARBWERK FRIEDRICHSFELD, Dr Paul REMY à MANNHEIM. — (Br. n° 96769, du 13 février 1895.)

Nous avons montré, dans le brevet n° 86791, comment les oxalyle-m-diamines se prêtent à la formation d'intéressantes couleurs polyazoïques. Etendant cette observation, nous avons reconnu depuis que d'autres acidyle-m-diamines, par exemple, les acétyl-m-diamines et les benzoyl-m-diamines, donnent des polyazoïques du même type général que ceux du brevet 86791, contenant le reste m-diamine dans la position du milieu.

On unit le tétrazodérivé d'une diamine comme la benzidine, la tolidine, la dianisidine, l'acide diamidostilbènedisulfonique, ou encore le diazodérivé d'une monamine avec l'acidyldiamine : acétyl-m-diamine, benzoyl-m-diamine, oxalyle-m-diamine, molécule à molécule.

Le produit intermédiaire formé est diazoté à nouveau, en nature ou sur filtre, et complété par une amine, un phénol, amidophénol, acides sulfoniques ou carboniques dérivés.

Les nouvelles couleurs donnent sur laine et sur coton non mordancé, pour celles qui sont à base de para-diamine, des nuances brunes, violettes ou noires bleutées. Quelques couleurs à la fois coton et laine montent avec une intensité à peu près égale sur les deux fibres et peuvent s'appliquer, de ce chef, à la teinture ou l'impression des tissus laine et coton.

---

(1) *Liebig's Ann.*, 176, p. 36.

Couleurs disazoïques avec la m-amidophénylglycine comme constituant, FARBWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst. — (Br. n° 96857, du 23 septembre 1896.)

La m-amidophénylglycine s'unit au tétrazodiphényle, à ses homologues ou dérivés oxyalcoylés, pour former des couleurs rouges et violettes qui teignent activement le coton non mordancé sur bains alcalins. Ces colorants sont bien solubles à l'eau, tandis que leurs analogues connus, dérivés de l'acide amidophényloxamique sont insolubles ou si peu solubles dans l'eau qu'ils sont pratiquement inutilisables.

La combinaison colorante peut être obtenue en milieu acide ou alcalin.

Perfectionnement à la préparation de nouveaux colorants trisazoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\ \alpha_4$ dioxynaphtaline α_2 sulfonique S. Addition aux brevets n°s 88391 et 91036, FARBWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. n° 96858, du 10 novembre 1896.)

Poursuivant l'étude des types de couleurs décrits dans nos brevets précédents, nous avons préparé un grand nombre de combinaisons nouvelles d'après le schéma :

p–diamine ⟨ Acide dioxynaphtalinesulfonique — diazodérivé / R

Les colorants de ce type se distinguent de ceux du brevet principal par les tons plus bleutés des noirs qu'ils donnent en teinture. Ils sont, d'ailleurs, au moins aussi solides que ceux-ci.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. THABUIS.

Préparation de matières colorantes du groupe du stilbène, par THE CLAYTON ANILINE C°, rep. par LOMBARD BONNEVILLE. — (Br. 273018. — 10 décembre 1897. — 25 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les acides dinitrodibenzyldisulfoniques de Bender et dinitrostilbènedisulfonique avec les amines primaires, diamines ou leurs dérivés sulfonés ou carboxylés en présence des alcalis, pour préparer des couleurs teignant le coton sans mordant en nuances allant du jaune à l'orangé.

Description. — *Exemple* : 47 kilogrammes de dinitrodibenzyldisulfonate de sodium sont dissous dans 1000 litres d'eau, on ajoute 50 litres de soude à 30 °/$_0$ de soude caustique, puis 10 kilogrammes d'aniline. On chauffe six à huit heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant.

On neutralise la soude, on filtre et sèche la matière colorante qui est une poudre rouge.

Préparation de matières colorantes dérivées de l'acide dinitrostilbènesulfonique, par THE CLAYTON ANILINE C°, rep. par LOMBARD-BONNEVILLE. — (Br. 273037. — 11 décembre 1897. — 25 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire l'acide dinitrostilbènesulfonique par un réducteur autre que les alcalis, tels que la poudre de zinc, le stannate de soude, le plomb, le glucose, etc., etc., puis à convertir en matière colorante.

Description. — 50 kilogrammes de l'acide dinitrostilbènesulfonique à l'état de sel sodique sont dissous dans 250 litres d'eau, on ajoute 50 litres de liqueur de soude à 30 °/$_0$ d'alcali caustique, puis 150 litres d'une solution de glucose à 10 °/$_0$. On chauffe à 70°C. pendant trois à quatre heures, puis on neutralise La matière colorante se précipite. Si on emploie plus de glucose, soit 300 litres, la couleur est orangée et non jaune ; si on emploie 450 litres, elle est encore plus orangée.

Préparation de matières colorantes vertes et vert bleu solides aux alcalis, dérivées du triphénylméthane, cert. d'add.. au brevet, pris le 24 juin 1897, par SOCIÉTÉ DE MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 268172. — 11 décembre 1897. — 30 mars 1898.)

Objet du brevet. — 1° Procédé consistant à condenser la métaamidobenzaldéhyde du brevet principal avec des amines secondaires et tertiaires après élimination du bisulfite de sodium par le chlorure de calcium, 2° à opérer la réaction de 52° à 103°C. A 102°C., il y a dégagement d'azote qui indique la formation d'un dérivé métahydroxylé orthosulfoné. La métaamidobenzaldéhyde o-sulfonique ayant un groupe amidé libre diazotable. on a appliqué à cet aldéhyde les réactions générales des diazos ; on a préparé ainsi les dérivés chlorés, hydroxylés, sulfonés.

Cert. d'add. au brevet pris le 9 août 1897, par SOCIÉTÉ ROD. GEIGY, à Bâle, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 269466. — 13 décembre 1897. — 31 mars 1898.)

Objet du brevet.— 1° Emploi de la para et orthoamidine, de la para et orthophénétidine, des amido aldéhydes, amidokétones, leurs dérivés, etc.

Obtention de colorants basiques solubles de la série de la naphtaline, par Dr GASSMANN et SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE COULEURS D'ANILINE EDMOND RUCH, rep. par ARMENGAUD, aîné. — (Br. 273457. — 23 décembre 1897. — 7 avril 1898.)

Objet du brevet. — Obtention de colorants basiques solubles de la série de la naphtaline en faisant fondre les dérivés amidoazoïques simples ou mixtes de la série naphtalique et naphtalique benzénique, l'amine combinée étant primaire, secondaire ou tertiaire, avec des dérivés diamidés, diphénylés, tels que la benzidine, tolidine, dianisidine, etc.

Description. — *Exemple* : 50 kilogrammes de benzolazo-α-naphtylamine et 50 kilogrammes de benzidine sont fondus ensemble à 130°-210°C. jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque. Élimination de la benzidine par épuisement à l'eau, et transformation du colorant en chlorhydrate qu'on précipite finalement par le sel marin.

Addition au brevet français n° 270584, Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. (27 septembre 1897. — 15 janvier 1898.)

D'après un brevet allemand 43377, de Bayer et Kegel, la copulation des phénosafranines diazotées avec l'alphanaphylamine donne un produit rouge bleuâtre, possédant peu d'aptitude à la teinture, au dire du brevet 270584 (V. *Moniteur* 1886, p. 985), où la nuance est dite *bleue rougeâtre* (1). Le présent brevet revendique la fabrication de matières colorantes d'un bleu franc à l'aide de dialcoylsafranines asymétriques, monodiazotées et copulées avec de l'α-naphtylamine en solution acide.

Exemple : 8 kilogrammes de diéthylsafranine (dérivée d'une molécule de paramidodiméthylaniline et de 2 molécules d'aniline) sont dissous dans 500 litres d'eau et diazotés avec 8 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 33 % et 1,4 kil. de nitrite de soude ; la solution bleue diazoïque est introduite dans une solution de 2,8 kil. d'alpha-naphtylamine dans 2,3 kil. d'acide chlorhydrique (ou la quantité équivalente d'un autre acide) et 250 litres d'eau. Après quelques heures, on précipite par le sel, on filtre et on sèche.

Ces couleurs teignent le coton, mordancé au tannin ou non, en bleu franc.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl.

Manufacture de nouveaux dérivés des safranines, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 7329. — 20 mars 1897. — 5 février 1898.)

Objet du brevet. — Condensation d'alkylsafranines non symétriques avec des aldéhydes ou des cétones non saturées ou des corps capables de former ces dernières, puis oxydation du produit de condensation.

Description. — 70 parties de diméthylsafranine (obtenue par 1 molécule de diméthylparaphénylènediamine + 2 molécules d'aniline) 20 parties de nitrobenzine, 60 parties de glycérine et 50 parties d'acide sulfurique sont chauffées dans un appareil muni d'un réfrigérant. La couleur de la masse change de vert à brun, on dissout dans l'eau et on précipite par le chlorure de zinc. La matière colorante teint le coton mordancé au tannin en gris très solide.

Exemple 2. — 50 parties de diméthylsafranine, 100 parties de HCl et 75 parties de paraldéhyde sont mélangées, il y a échauffement et la couleur change de vert à brun. On dissout dans l'eau et on oxyde avec les oxydants usuels. Le mieux est d'oxyder par l'air dans une solution ammoniacale, ou bien on peut aussi oxyder pendant la teinture.

Manufacture de nouveaux dérivés des safranines, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 8383. — 1er avril 1897. — 5 février 1898.)

Objet du brevet. — Condensation d'alkylsafranines non symétriques avec la formaldéhyde et oxydation du produit de condensation.

(Les brevets allemands correspondant à ce brevet et au précédent portent les nos 94238 et 94855. Voir *Moniteur scientifique*, mars 1898. Brevets p. 58 et 60.)

Manufacture de matières colorantes, par Société chimique des usines du Rhône, à Lyon. — (Br. anglais 8175. — 30 mars 1897. — 5 février 1898.)

Objet du brevet. — Manufacture de rhodamines éthérifiées ou anisolines : 1° Par traitement des rhodamines phtaliques ou succiniques, dissoutes ou en suspension dans l'alcool, par une molécule d'alcali caustique et chauffant avec un excès d'un alkylhalogène.

2° Préparation d'un sel métallique d'une rhodamine, par exemple le sel de potassium de la diéthylrhodamine en mettant la rhodamine base en suspension dans l'alcool et ajoutant une molécule de potasse caustique.

3° Manufacture d'anisoline en chauffant le sel métallique de la rhodamine en solution alcoolique avec un alkylhalogène.

Description. — En 1891, M. Monnet pensa le premier à préparer le sel de potassium des rhodamines en les traitant par un alcali caustique en solution aqueuse.

(Voir le brevet 4677 de 1892 analysé lors du procès des anisolines, *Moniteur*, p. 177, novembre 1897.) En présence d'eau ce sel de potassium est instable et se dissocie, mais il n'en est pas de même si l'on opère au sein d'un véhicule dans lequel la dissociation n'a pas lieu, comme l'alcool par exemple.

Ces sels sont facilement transformés en anisolines par traitement avec un alkylhalogène à la température du bain-marie.

Production de matières colorantes, par Farbenfabriken vorm. Baeyer et Cº, à Elberfeld. — (Br. anglais 8188. — 30 mars 1897. — 5 février 1898.)

Objet du brevet. — Production de nouveaux colorants monoazoïques en combinant 1 molécule du diazodérivé d'un périamidonaphtolsulfonique avec 1 molécule d'acide 1,8 α-naphtylaminemonosulfonique alkylé ou alphylé.

Description. — La présente découverte consiste à produire des matières colorantes teignant la laine sur bain acide, en bleu solide aux alcalis, par la combinaison du dérivé diazoïque des acides sulfoniques ou périamidonaphtol avec 1 molécule d'acide 1,8 α-naphtylaminemonosulfonique alkylé ou alphylé ayant la formule générale :



où R représente un radical aromatique ou gras.

---

(1) Ch. Gasmann, *Monit. scient.*, 1898, p. 397.

Exemple. — 31,9 p. d'acide 1,8 amidonaphtol, 3,6 disulfonique (ac. H) sont diazotées avec 6,9 p. de nitrite de soude à la manière ordinaire. Le dérivé diazoïque est séparé par filtration et mélangé avec de l'eau pour en former une pâte. On ajoute cette pâte à une solution de 30 parties d'acide phénylamidonaphtaline monosulfonique 1,8, 40 parties d'acétate de soude et 1500 parties d'eau en agitant pendant quatre heures. La matière colorante se précipite ; elle est filtrée et séchée. C'est une poudre bleue teignant la laine en bleu.

Perfectionnements dans la production de couleurs, par H. R. Vidal, à Paris. — (Br. anglais pris sous la Convention Internationale, n° 6694. — 10 mars 1897. — 5 février 1898.)

Description. — En faisant réagir le paramidophénol sur l'acide p-sulfanilique, on obtient une matière colorante bleue. Par exemple, on chauffe vers 170°-220°C. 17,5 kil. d'acide p-sulfanilique et 11 kilogrammes de paramidophénol. Après deux ou trois heures la masse est devenue noir bleuâtre. La matière colorante teint le coton en bleu

On peut remplacer dans cette réaction le paramidophénol par l'ortho. Dans ce cas, on obtient une matière colorante noir-rougeâtre. On peut aussi le remplacer par l'amido-naphtol $\alpha_1\alpha_2$, etc.

Manufacture d'alizarine en morceaux, par Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 21398. — 17 septembre 1897. — 12 février 1898.)

Objet du brevet. — Production d'alizarine en morceaux en mélangeant la pâte d'alizarine avec un produit minéral finement divisé et séchant à basse température.

Description. — Jusqu'ici l'alizarine a toujours été employée à l'état de pâte qui, lorsqu'elle, est séchée ne peut plus être utilisée en teinture. Dans les brevets allemands 36289, 38454, 81230, on a décrit des procédés permettant de retransformer le produit séché en pâte pouvant de nouveau être utilisée pour la teinture. Ces procédés consistent à mélanger la pâte d'alizarine avec les chlorures de sodium, potassium, ammonium, la glycérine, la mélasse, l'amidon, etc., et à sécher la mixture.

Le présent brevet indique qu'au lieu d'ajouter des composés solubles, on peut ajouter à la pâte des produits insolubles finement divisés tels que la silice ou ses composés comme le kieselguhr ou terre d'infusoires par exemple.

Perfectionnement dans la production de matières colorantes, par Henri-Raymond Vidal, à Paris. — (Br. anglais 5690. — 3 mars 1897. — 12 février 1898.)

Objet du brevet. — Matières colorantes obtenues en chauffant parties égales de p-phénylènediamine et d'hydroquinone avec du soufre et séparation de deux produits, l'un teignant le coton en noir et l'autre le teignant en bleu terne. La séparation s'effectue en traitant le produit de la réaction par un acide ou par du carbonate de soude [1].

Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par Henri-Raymond Vidal. — (Br. anglais 5689. — 3 mars 1897. — 12 février 1898.)

Identique au brevet français 264512. Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1898, brevets p. 9.)

Procédé pour chlorer la laine, par Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 11917. — 13 mai 1897. — 9 avril 1898.)

Objet du brevet. — Traitement de la laine par du chlore mélangé ou non avec de l'air, de façon à ne pas employer plus que 25 litres de chlore pour 1 kilogrammes de laine.

Description. — En répétant les expériences de Knecht et Milnes publiées dans le *Journ. of the Soc. of Chemical Industry*, 1892, p. 131, les auteurs ont obtenu d'autres résultats.

Lorsque de la laine humide est soumise à l'action d'un courant de chlore, il y a une violente réaction qui se produit avec grand dégagement de chaleur, et la laine est transformée en une substance blanche pâteuse. La même réaction a lieu si on prend la laine sèche et qu'on la traite par le chlore en excès. Cependant le résultat est tout différent si au lieu de chlore en excès, on fait réagir le chlore en quantité déterminée.

Dans ce cas, le chlore est également absorbé, mais la laine ne change pas d'aspect tout en modifiant ses propriétés de la même façon que si elle avait été soumise à un traitement aux hypochlorites, c'est-à-dire : elle acquiert une plus grande affinité pour les matières colorantes, une plus grande transparence ; en même temps la fibre devient brillante et possède un toucher analogue à celui de la soie.

Le maximum de chlore à employer est : 25 litres de chlore à la pression normale par kilogramme de laine à traiter, et le minimum est 5 litres.

Manufacture de nouvelles matières colorantes du groupe de l'anthracène, par Farbenfabriken vorm. Bayer et C°. — (Br. anglais 12011. — 14 mai 1897. — 30 avril 1898.)

Objet du brevet. — 1° Production d'acides disulfoniques de l'anthrarufine et de la chrysazine par sulfonation de ces dérivés.

2° Production d'acides disulfoniques de dinitroanthrarufine et de dinitrochrysazine par nitration des acides disulfoniques mentionnés précédemment.

3° Production d'acides disulfoniques de diamidoanthrarufine et diamidochrysazine par réduction des dérivés nitrés.

Description. — Les acides sulfoniques (mono et di) des deux amidooxyanthraquinone :

OH OH / CO / CO / AzH^2 AzH^2

Paradiamidochrysazine

AzH^2 OH / CO / CO / OH AzH^2

Paradiamido anthrarufine

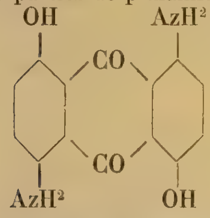
Sont des matières colorantes très précieuses teignant la laine sur bain acide en bleu très solide.

---

(1) Voir le brevet français correspondant, *Moniteur scientifique*, janvier 1898. Brevets p. 13.

Ces matières colorantes peuvent s'obtenir soit par sulfonation de la chrysazine ou de l'anthrarufine, transformation de ces acides sulfoniques en dérivés nitrés et réduction ultérieure, soit par sulfonation des diamidodioxyanthraquinones.

Exemple I. — 20 parties de chrysazine de formule



sont dissous dans 80 parties d'acide sulfurique fumant à 20 °/₀ SO^3.

La solution est chauffée à 100°-120°C. jusqu'à ce qu'un essai se dissolve dans l'eau. On ajoute ensuite 120 parties d'acide sulfurique à 66°B. auquel on mélange 52 litres d'acide nitrique en ayant soin de maintenir la température à 20° ou 30°C.

On laisse à la température ordinaire jusqu'à ce qu'un essai neutralisé par de la soude et additionné de stannite de soude donne une coloration bleue pure. A ce moment le premier stage est fini et la majeure partie de l'acide dinitrochrysazonedisulfonique est précipité sous forme de cristaux.

On filtre sur un filtre en amiante, et les cristaux sont dissous dans 1500 parties d'eau chaude et précipités par du chlorure de potassium.

Pour réduire cet acide dinitré, on dissout 5 parties du sel de potassium dans 250 parties d'eau et on y ajoute une solution préparée avec 12 parties de chlorure d'étain, 30 litres d'eau et 30 litres d'acide chlorhydrique. La réduction est terminée lorsque la couleur passe au bleu.

Exemple 2. — Préparation d'un acide monosulfonique.

10 parties de p-diamidoanthrarufine de la constitution :

OH AzH²

CO

CO

AzH² OH

(voir *Berichte*, 29-2937 et 2940) et 200 parties d'acide sulfurique fumant à 30 °/₀ d'anhydride sont chauffés avec 10 parties d'acide borique à 100-130°C. jusqu'à ce qu'un essai versé dans l'eau se dissolve rapidement dans la soude diluée. La masse est alors refroidie et versée dans beaucoup d'eau, on fait bouillir et filtre. La matière colorante reste sur le filtre sous forme de précipité violet foncé. Elle teint en nuances analogues à celles du dérivé disulfonique.

Manufacture de nouvelles matières colorantes de la série des oxazines, par Société Durand et Huguenin, à Saint-Fons. — (Br. anglais 6055. — 11 mars. — 30 avril 1898.)

Objet du brevet. — Traitement de la gallocyanine ou d'autres oxazines par une solution d'acide sulfureux, d'un sulfite neutre ou acide, dans un autoclave et à l'abri de l'air.

Description. — Par l'action de l'acide sulfureux en solution aqueuse à l'abri de l'air et sous pression sur les oxazines, on obtient de nouveaux leuco-dérivés, qui, lorsqu'ils sont employés en teinture ou en impression, donnent des nuances bleu pur tandis que les dérivés obtenus jusqu'ici par l'action des sulfites ne donnent que des nuances violettes. De plus, ces nouveaun dérivés doivent posséder un plus grand pouvoir colorant.

Perfectionnements dans la préparation d'aldéhydes en partant des alcools, par Julius Behrend Cohen, à Leeds. — (Br. anglais 13214. — 28 mai 1897. — 30 avril 1898.)

Voir le brevet français, n° 268902 analysé dans le *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, p. 141.

Perfectionnements dans le traitement et le fixage de matières colorantes basiques et phénoliques pour impression, par C. E. Gassmann, à Mulhouse (Alsace). — (Br. anglais 9392. — 13 avril 1897. — 26 mars 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de couleurs d'impression en dissolvant dans le phénol, crésol, les éthers phénoliques liquides, les amines liquides, les colorants basiques ou phénoliques pas ou peu solubles dans l'eau, lesquels, après impression et vaporisage, se trouvent fixés sur fibre.

Description. — Les matières colorantes destinées à l'impression sont dissoutes dans des dissolvants organiques qui sont volatils avec la vapeur d'eau. On peut aussi, comme dans le cas de l'alizarine, ajouter un mordant approprié.

Par exemple, pour impression sur coton, on peut employer 12,5 p. d'une pâte contenant 20 °/₀ d'une matière colorante basique comme la diéthylrhodamine et 80 °/₀ de phénol mélangé avec :

12,5 parties d'acide acétique
5,5 parties de tannin dissous dans
3,5 parties d'acide acétique
65 parties d'un épaississant.

Après vaporisage on passe dans un bain d'émétique, lave, savonne.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Farbenfabriken vorm. Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 10605. — 28 avril 1897. — 2 avril 1898.)

Objet du brevet. — Production d'un nouveau colorant monoazoïque consistant à combiner 1 molécule du diazodérivé d'un acide périamido naphtolsulfonique avec 1 molécule de 1,5 amidonaphtol 6 sulfonique ou 1,5 amidonaphtol, 7 monosulfonique.

Description. — 31,9 p. d'acide amidonaphtoldisulfonique H. (1.8.3.6.) sont diazotées à la manière ordinaire avec 6,9 p. de nitrite de soude. Le diazoïque qui se sépare à l'état d'aiguilles jaunes est filtré et mélangé à l'eau pour former une pâte. On l'ajoute à une solution de 23,9 p. de 1.5 amidonaphtol 7 monosulfonique et 50 parties d'acétate de soude dans 1500 parties d'eau. Après environ vingt-quatre heures, la formation de la matière colorante est achevée ; on précipite par le sel, filtre et sèche. Le colorant teint la laine sur bain acide en nuance bleu-vert très solide.

Préparation de matières colorantes substantives, par Société anonyme de matières colorantes de Saint-Denis. — (Br. anglais 11997. — 14 mai 1897. — 16 avril 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes par condensation, en solution alcaline, des nitroazoïques avec des dérivés des diamines ayant un groupe amidé libre ou acétylé, l'autre groupe amidé étant combiné à l'état d'azoïque.

Description. — Dans le brevet 5736 de 1890, il a été décrit un procédé de préparation de matières colorantes azoxyques en partant des azoïques dérivés des nitramines. Ces derniers sont soumis à l'action des réducteurs alcalins tels que le glucose, l'acide arsénieux, la poudre de zinc, etc. Dans cette réaction. il y a élimination de 3 atomes d'oxygène ainsi que le montre l'équation :

$$2(AzO^2 - RAz = AzR_1) + H^6 = 3H2O + O\begin{cases} Az - RAz = AzR_1 \\ Az - RAz = AzR_1 \end{cases}$$

La nouvelle méthode consiste à condenser en milieu alcalin un nitroazoïque avec un dérivé des diamines ayant un AzH^2 libre ou acétylé. Il est à noter que la matière colorante obtenue de cette façon diffère de celle obtenue par réduction du nitroazoïque correspondant. C'est ainsi que la réduction du colorant résultant de la combinaison de la diazoparanitraniline avec le sel R donne un bleu très violet, tandis que, par condensation de ce colorant avec le dérivé amidé correspondant, il donne un bleu pur.

Exemple. — 13,8 kil. de paranitraniline sont diazotés et combinés avec 30,4 kil. de naphtol disulfonate de soude (Sel R). Le nitroazoïque ainsi obtenu est converti en amidoazoïque de la manière connue et est ensuite mélangé à l'état de pâte avec le composé résultant de la combinaison de 27,6 kil. de paranitraniline avec 60,8 kil. de sel R. On dilue avec 5000 litres d'eau et 500 litres de soude caustique à 40°B. et on chauffe vers 75°-85°C. pendant vingt-quatre heures. La matière colorante est précipitée par 5 °/₀ de sel : elle teint le coton sans mordant en bleu pur. Les eaux-mères renferment un dérivé amidé, lequel, diazoté et combiné au sel R, donne une matière colorante violette.

Préparation de matières colorantes allant du brun au noir, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst. — (Br. anglais 13104. — 27 mai 1897. — 16 avril 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants bruns ou noirs par le chauffage d'acides amidonaphtolsulfoniques ou d'acides dioxynaphtalinesulfoniques avec du soufre et du sulfure de sodium.

Description. — *Exemple* : 1 partie de 2.8.6 amidonaphtolsulfonate de soude, 2 parties de soufre et plusieurs parties de sulfure de sodium sont chauffées graduellement jusque vers 200°-250°, et cette température est maintenue pendant plusieurs heures.

Le produit est ensuite pulvérisé : il teint le coton sans mordant en noir verdâtre. On peut de la même manière employer l'acide 1.8.3.6 amidonaphtoldisulfonique, 1.8.3.5 amidonaphtoldisulfonique ou les acides dioxynaphtalinedisulfoniques correspondants.

Perfectionnements dans la production d'aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken vorm. Bayer et Cº. — (Br. anglais 13709. — 3 juin 1897. — 16 avril 1898.)

Objet du brevet. — Par la réaction d'un mélange d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique en présence de chlorure de cuivre ou de chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures aromatiques, il y a formation d'aldéhydes.

Description. — Le mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone agit comme le chlorure de formyle hypothétique suivant la réaction :

$$C^6H^6 + Cl.CHO = C^6H^5CHO + HCl.$$

Exemple. — Un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone secs est introduit dans un mélange de 10 parties de toluol, 10 parties de chlorure d'aluminium et 1 partie de chlorure de cuivre.

La température est maintenue vers 40-50°. Lorsque le mélange gazeux a passé pendant six heures, on ajoute 5 parties de chlorure d'aluminium et 1/2 partie de chlorure de cuivre, et on continue pendant six heures à faire passer les gaz. Le mélange est versé dans de l'eau glacée, le toluol inaltéré ainsi que l'aldéhyde sont entraînés par de la vapeur et, finalement, on sépare l'aldéhyde par du bisulfite de soude. L'aldéhyde ainsi obtenue est l'aldéhyde paratoluique.

$$C^6H^4.CH^3.CHO. (1.4).$$

Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par H. R. Vidal, à Paris. — (Br. anglais 14132. — 10 juin 1897. — 23 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un mélange de para et de meta dérivés de la série benzénique avec du soufre.

Description. — Par l'action du soufre sur un mélange de deux dérivés para substitués de la benzine tels que : hydroquinone et p-amidophénol, p-amidophénol et p-phénylènediamine, on obtient des thiazines (thionol et thionoline) qui ne teignent pas le coton directement et qui sont fugitives.

D'autre part, par l'action du soufre sur les méta dérivés, on obtient des matières colorantes teignant le coton en brun, généralement de faible pouvoir colorant. Mais si l'on fait réagir le soufre sur un mélange de 1 molécule d'un paradérivé et de 1 molécule d'un métadérivé, il y a formation de colorants noirs d'une grande intensité, qui teignent le coton directement en nuances solides à la lumière.

Exemple I. — Dans une marmite en fer, on chauffe au bain d'huile vers 200° :

11 kilogrammes hydroquinone
11 » méta amidophénol
3 » soufre.

On arrête l'opération quand le dégagement d'hydrogène sulfuré se ralentit et quand la masse s'épaissit. La matière colorante est soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins.

Procès de la Badische Anilin und Sodafabrik contre la Société Bindschedler, de Bâle (Tartrazine).

Ce procès a passé par toutes les juridictions anglaises et s'est terminé récemment devant la Chambre des Lords en Angleterre. Au point de vue chimique, vulgaire procès de contrefaçon, peu intéressant. Cette question soulève cependant un point de droit qu'il ne faut pas laisser échapper.

C'est le 7 juin 1895 que MM. H. Johnson et Cie, de Londres, demandaient 5 livres de jaune soilde T à la maison Bindschedler, *commande qui fut exécutée par la poste*. La Badische intenta un procès en contrefaçon contre les acheteurs, MM. Johnson et Cie, et contre les vendeurs Bindschedler.

Les acheteurs durent s'engager à ne plus vendre la couleur et payèrent les frais de la procédure ; d'autre part, la Société Bindschedler fut reconnue coupable de contrefaçon, et condamnée en première instance. Celle-ci en appela et la Cour d'appel cassa le jugement.

Ne se contentant pas de cette décision, la Badische fit appel à son tour, et la Chambre des Lords fut saisie de l'affaire. Elle confirma purement et simplement l'arrêt de la Cour d'appel, vu que la Société Bindschedler avait agi en dehors de la juridiction anglaise, les marchandises ayant été délivrées au consignataire à Bâle, et qu'étant donné que celui-ci les avait remises à la poste de la dite ville, la poste suisse devenait, par ce fait, l'agent de l'acheteur. Or, la responsabilité de l'agent de transport est bien établie, et ne peut être frappée d'exception dans le cas où celui-ci se trouve être la poste ; par conséquent, la juridiction anglaise ne saurait atteindre les répondants.

Conclusion : Une personne résidant à l'étranger peut librement introduire des articles brevetés en Angleterre en se servant de l'intermédiaire de la poste. L'acheteur seul est appréhendé. Le *Dyer and calico Printer* critique sévèrement cet état de choses. On ne saurait assez approuver sa protestation.

ERRATA

page 13, au lieu de :

AzO^2 (noyau, AzO^2) — Az = Az — (noyau naphtalénique, SO^3H) — Az = Az — (noyau naphtalénique, OH)

lire

AzO^2 (noyau, OH, AzO^2) — Az = Az — (noyau naphtalénique, SO^3H) — Az = Az — (noyau naphtalénique, OH)

page 14, au lieu de :

$$C^{10}H^5 \begin{cases} \overset{\alpha_1}{—} Az = Az — R — Az = Az — R_1 \\ — SO^3H \\ \underset{\alpha_2}{—} Az = Az — R_1 \end{cases}$$

lire

$$C^{10}H^5 \begin{cases} \overset{\alpha_1}{—} Az = Az — R — Az = Az — R_1 \\ — SO^3H \\ \underset{\alpha_2}{—} Az = Az — R_2 \end{cases}$$

page 15, ligne 5, au lieu de : oxyindophénoltholsulfonique lire oxyindophénolthiosulfonique
» » 23, » groupe carbonyle » groupe carboxyle
page 69, » 19, » diacetylbenzine » diacetylbenzidine
» 70, » 42, » M = élément halogène » X = élément halogène
» 71, au lieu de :

I $C^6H^5 — Az = Az — SO^4H + H^2SO^4 = C^6H^5 — Az = Az — SO^3H + SO^4H^2$

II $C^6H^5 — Az = Az — SO^3H + \begin{cases} H^2SO^3 \\ \text{ou Cu} \end{cases} = C^6H^5 — Az = Az — SO^2H + \begin{cases} H^2SO^4 \\ \text{ou CuO} \end{cases} + Az^2$

lire :

I $C^6H^5 — Az = Az — SO^4H + H^2SO^3 = C^6H^5 — Az = Az — SO^3H + H^2SO^4$

II $C^6H^5 — Az = Az — SO^3H + \begin{cases} H^2SO^3 \\ \text{ou Cu} \end{cases} = C^6H^5 — SO^2H + \begin{cases} H^2SO^4 \\ \text{ou CuO} \end{cases} + Az^2$

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

TEINTURE. — IMPRESSION. — APPRÊTS

Perfectionnement au mercerisage des fibres de coton par les lessives alcalines. « Farbwerke », Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, F., n° 9878. — 24 mars 1897. — 13 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au mercerisage du coton, consistant à ajouter du silicate alcalin aux lessives caustiques employées.

Description. — Une chaîne de coton de 61,50 m. de longueur est traitée à la manière habituelle, baignée dans une lessive caustique de soude à 20° B., foulée, exprimée, rincée, passée en acide sulfurique faible et finalement lavée à fond et séchée à l'étendoir. Le retrait est de 7,50 m. Le fil a un toucher raide, manque de souplesse et d'éclat. En le maintenant sous tension durant le séchage, il acquiert du brillant, mais ne reprend pas sa longueur initiale ou se déchire si l'on force la tension.

Au contraire, si l'on opère de même avec une solution composée de :

Soude caustique à 28°Bé	100 parties
Silicate de soude à 41°Bé.	10 —

et que l'on sèche sans tension, la chaîne n'a perdu, après traitement, que 0,50 m. de longueur. Son toucher est normal, et l'éclat de la fibre est supérieur à celui qu'on a obtenu précédemment avec la fibre tendue.

Procédés de teinture en noir d'aniline. V. G. Bloede, à Catonsville (Maryland). — (Br. américains, 588387 et 588388, du 17 août 1897 (*Chem. Ztg.*)

1er *brevet.* — Pour teindre en noir on imprègne ou imprime la fibre, comme l'a proposé Lightfoot dans ses brevets, à la fois avec de l'aniline ou un sel d'aniline ou d'un homologue de l'aniline et avec un agent oxydant. La couleur se développe au vaporisage. On peut aussi imprégner la fibre avec un sel d'aniline et l'exposer à l'action d'un agent d'oxydation gazeux, comme le chlore, les oxydes du chlore, du brome, ou les vapeurs nitriques.

On imprègne, par exemple, avec une solution de 25 parties de sel d'aniline dans 75 parties d'eau, additionnée de chlorure ou nitrate de fer, de cuivre, etc. Après expression de l'excès de liqueur, on étend dans des chambres dont l'air contient de 1 à 10 $^0/_0$ de gaz chlore. Une plus forte proportion de cet oxydant aurait des inconvénients et altèrerait la fibre. Au sortir des chambres d'oxydation on lave, savonne et passe en chromate.

2e *brevet.* — L'auteur a constaté que les chromates ou chlorates n'agissent pas sur les sels d'aniline neutres ou mieux contenant de l'aniline en excès. L'oxydation ne se produit que si l'on expose la fibre imprégnée avec de telles dissolutions à l'action de vapeurs acides telles que vapeurs d'acide sulfurique fumant (!), d'acide nitrique, etc. Il base là-dessus un procédé qui, pas plus que le précédent, ne paraît offrir d'avantages sans avaries fréquentes. On conçoit mal l'économie de manipulations exposant des fibres à l'action du chlore à 10 $^0/_0$ ou des vapeurs d'acide sulfurique fumant; on en voit par contre les dangers.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Perfectionnement aux appareils pour le traitement des minerais de nickel ou d'autres minerais contenant du nichel, au moyen de l'oxyde de carbone. Ludwig Mond, à Londres. — (Br. allemand, 95417, du 11 décembre 1895.)

L'appareil se compose d'un jeu de plusieurs chambres ou cornues superposées et disposées de manière à pouvoir être réchauffées ou refroidies pour maintenir, durant toute la période de réduction et de traitement par le gaz oxyde de carbone, la température exactement limitée qui convient à la réaction.

On a observé que, dans la réduction des minerais de nickel par le gaz de générateurs ou le gaz d'eau, la température doit être très exactement maintenue entre 300 et 350° C. pour que la transformation ultérieure du nickel métallique en nickel carbonyle s'effectue sans difficulté et en totalité.

Procédé de traitement des scories de réduction de l'étain. Ed. Bohne, à Tostedt, près Harbourg-sur-Elbe. — (Br. allemand, 96198, du 10 mars 1897.)

Les scories du traitement de minerais stanniques, qui contiennent parfois jusqu'à 40 $^0/_0$ d'étain sont concassées ou granulées et traitées par l'acide sulfurique chaud qui dissout une grande partie de l'étain. Le résidu de l'extraction, dont la teneur en métal est réduite à 0,5 — 0,8 $^0/_0$, est employé à la confection de briques agglomérées qu'on utilise pour la construction de la sole des fours à réduction de minerais stanniques.

Nouveaux alliages. W. Wart, F. W. Popp et JJ. Bradley, à Birmingham. — (Br. anglais, n° 19640, du 5 septembre 1896.)

Ces nouveaux alliages à base d'aluminium sont spécialement destinés à la fabrication de tubes ou pièces détachées pour bicyclettes. Ils consistent en aluminium avec de petites proportions de phosphore, cuivre, zinc et étain. Dans certains cas, ce dernier métal est remplacé par des traces d'antimoine.

Dans la spécification provisoire, les auteurs citent aussi le nickel comme pouvant donner, avec l'aluminium, des alliages intéressants.

Procédé pour l'extraction des métaux de leurs minerais ou des produits de traitements métallurgiques. A. J. Boult, à Londres. — (Br anglais, n° 20615, du 17 septembre 1896.)

Les minerais de zinc, cuivre ou analogues, préalablement oxydés par grillage s'il est besoin, sont chauffés avec du sulfate ou du sulfamate d'ammonium. Il se forme des sulfates des métaux et il se dégage de l'ammoniaque. L'opération se fait dans des cornues percées de deux ouvertures, l'une pour injection de vapeur d'eau, l'autre pour l'échappement de l'ammoniapue.

Le sulfate formé est dissous par lixiviation dans un récipient convenable. Le cuivre est précipité de la liqueur de sulfate neutre par du zinc métallique, et ce dernier est déplacé, sous forme d'hydrate d'oxyde, par l'ammoniaque dégagée durant la première opération.

Procédé de préparation et de purification de solutions de cuivre. J. C. Graham, Londres. — (Br. anglais, n° 17127, du 1er août 1896.)

Les solutions de chlorure de cuivre contenant des sels de fer et d'autres impuretés sont traitées par de la chaux ou par un alcali caustique ou carbonaté jusqu'à ce que le précipité formé contienne du cuivre. A ce moment, tout le fer est séparé à l'état d'hydroxyde. Après avoir décanté, ou filtré la liqueur, on ajoute du lait de chaux pour précipiter tout le cuivre, et, après lavage de l'hydroxyde, on le redissout dans l'acide sulfurique. Ces solutions donnent à l'électrolyse du cuivre métallique pur. On peut faire usage, pour cette séparation, d'anodes en plomb (?) ou en d'autres substances insolubles. Pour épurer les solutions de sulfate de cuivre impures, on se contente de la précipitation des impuretés par une dose convenable d'alcali. La liqueur filtrée s'emploie directement pour l'électrolyse.

Traitement préalable des minerais de zinc pour le traitement par fusion. E. A. Ashcroft, à Gray (Angleterre). — (Br. américain, n° 595513, du 14 décembre 1897. *Ch. Ztg*.

Les minerais de zinc ou les minerais de plomb zincifères sont préalablement grillés, finement moulus et soumis à un lavage par une solution chaude de sulfate de fer. Le sulfate de zinc et l'oxyde du minerai grillé se dissolvent, à l'état de sulfates, tandis que le fer se trausforme en hydrate d'oxyde ou sulfate basique insoluble. On sépare la liqueur zincique d'où l'on déplace l'oxyde et le métal par les moyens connus.

Procédé pour l'extraction de l'or et de l'argent de leurs minerais. N. S. Keith, à Chester. — (Br. américain, n° 597820, du 25 janvier 1898.) (*ibid*).

Les minerais finement broyés sont extraits par une solution de cyanure alcalin additionné de cyanure de mercure. Lorsque l'action dissolvante de la liqueur est épuisée par un traitement méthodique de minerai frais, on précipite électrolytiquement le métal précieux. On obtient à la cathode une couche d'or ou d'argent amalgamé, facile à détacher de temps à autre.

Par distillation, on régénère le mercure de l'amalgame,

Procédé d'électrolyse donnant du plomb très divisé. E. P. Clark, à New-York. — (Br. américain, n° 598313, du 1er février 1898) (*ibid*).

Dans une solution d'acétate de plomb, on immerge une feuille de zinc qu'on laisse séjourner dans la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit recouverte d'un enduit de plomb ; une quantité équivalente de zinc entre en dissolution dans l'électrolyte. En électrolysant maintenant, entre deux plaques de plomb, la cathode disposée horizontalement au fond du bain, on obtient au début un dépôt de plomb en mousse qui bientôt prend l'aspect ramifié du métal de l'arbre de Saturne. Le métal déposé est dans un état d'extrême division et se prête, dans ces conditions, à certains usages auxquels on ne peut appliquer le plomb divisé mécaniquement.

Procédé d'extraction des métaux nobles des minerais réfractaires aux procédés ordinaires d'amalgamation ou de cyanuration. James Woolford, à Londres. — (Br. américain, 598721, du 8 février 1898.)

Le minerai finement pulvérisé est mélangé à des oxydes d'antimoine (fleurs argentines du traitement au fourneau des minerais antimoniés) et à une proportion de charbon ou de combustible hydrocarboné suffisante pour réduire l'antimoine à l'état métallique. On fond le tout dans un four approprié et obtient ainsi un alliage d'antimoine avec l'or ou l'argent. On traite le tout dans un four à sole au feu de réduction : l'antimoine est volatilisé et ses vapeurs enflammées à la sortie du four régénèrent de l'oxyde qui se condense dans des chambres ou dans des tuyaux réfrigérants. Le métal noble reste sur la sole du four, mélangé à très peu d'impuretés dont on le débarrasse par les procédés connus.

Procédé de réduction de métaux, de métalloïdes et d'alliages. Th. Goldschmidt, à Essen sur la Ruhr. — (Br. allemand, n° 96317, du 13 mars 1895.)

On sait que le magnésium et l'aluminium déplacent presque tous les métaux et quelques métalloïdes de leurs combinaisons oxygénées ou sulfurées. Ces réactions sont exothermiques et lorsqu'on porte un mélange intime d'un oxyde avec le métal réducteur à la température de réaction, l'action chimique est très vive, s'accompagne d'un dégagement de chaleur souvent considérable, et prend quelquefois une allure explosive. Pour écarter ces inconvénients, le présent brevet propose de déterminer la réaction en un point de la charge, alors que le reste de cette charge est à une température assez éloignée du point de réaction. Le dégagement de chaleur, provoqué par la réduction locale, suffit pour porter de proche en proche toute la masse à l'incandescence sans apport de chaleur externe. Pour amorcer la réaction, on peut se servir soit du courant électrique, soit de véritables amorces, composées de limaille d'aluminium ou de magnésium agglomérée avec un composé suroxydé (peroxyde, manganate, etc.), au moyen d'un liant convenable, prenant feu à températures basses, au rouge à peine naissant ou même au-dessous.

ELECTROTECHNIQUE

Nouvelle disposition d'accumulateur. A. Preiss, à Norwood (Sud-Australie). — (Br. anglais, n° 19301, du 1er septembre 1896.)

Les électrodes positives sont formées, comme à l'ordinaire, de plaques de plomb plus ou moins peroxydé, les plaques négatives sont en zinc pur ou aluminium en feuilles minces. L'auge est en ébonite, gutta-percha ou papier mâché. L'électrolyte est un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium.

Procédé de traitement des liquides épuisés des batteries galvaniques. W. Walker, F. R. Wilkins, à Birmingham, J. et J. Lones, à Smethwick (Staffordshire). — (Br. anglais, n° 19308, du 1er septembre 1896.)

Il s'agit de l'extraction de produits utiles des résidus de pile à liquide excitateur alcalin (système de Lalande et Chaperon), c'est-à-dire des solutions d'oxyde de zinc dans des lessives de soude ou de potasse caustique.

D'après un premier procédé, la liqueur clarifiée est traitée à l'ébullition par de la fleur de soufre. Il se précipite du sulfure de zinc que l'on recueille sur filtre ; ce liquide contient des thiosulfates que l'on transforme en sulfates par l'eau oxygénée ou par électrolyse. La liqueur de sulfate alcalin est caustifiée par un lait de chaux ; après avoir précipité par l'eau de baryte les traces de sulfate qu'elle contenait encore, la lessive caustique est concentrée et peut être usée à nouveau comme liquide excitateur.

Un second procédé consiste à précipiter le zinc à l'état de sulfure en traitant la lessive résiduelle par du sulfure de potassium ou de sodium, obtenu soit par réduction du sulfate correspondant par le charbon, soit par dissolution de fleur de soufre dans une lessive alcaline caustique ou carbonatée, concentrant presqu'à siccité et séparant par l'alcool le sulfure d'avec le thiosulfate formé en même temps. Après filtration du sulfure de zinc on achève le traitement comme ci-dessus.

Enfin on peut précipiter ZnS par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de zinc, obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés, est traité par les méthodes usuelles pour donner le métal, ou employé directement comme couleur blanche. Dans ce dernier cas, on le calcine au creuset avec 3 % environ de soufre pour augmenter sa blancheur.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation électrolytique de combinaisons azotées, en particulier d'ammoniaque et de nitrate d'ammonium, au moyen de l'azote atmosphérique. R. Rithack, à Nordhausen. — (Br. allemand, 95532, du 18 juillet 1896.)

Davy a remarqué que l'électrolyse de l'eau aérée donne naissance au pôle négatif à de l'ammoniaque, au positif, à de l'acide nitrique. Le présent brevet vise l'application industrielle de cette observation. Le procédé consiste à maintenir l'eau constamment saturée d'azote sous forte pression, durant l'électrolyse. En même temps, pour fixer tout l'oxygène de l'anode, on maintient dans la cellule oxydante un excès d'ammoniaque qui se transforme partiellement en nitrate.

Dispositif nouveau de la tour de Glover. Ludwig Rohrmann et H. H. Niedenfuhr, à Krauschwitz, près Muskau (Allemagne). — (Br. allemand, 95722, du 11 mars 1897.)

La tour est partagée en deux compartiments superposés par un double plancher, disposé de telle sorte que les gaz puissent être directement envoyés à l'étage supérieur ou traverser à volonté les deux compartiments. Cette disposition permet de procéder au nettoyage de l'étage inférieur qui recueille toutes les substances entraînées, sans interrompre le travail.

Procédé et appareil pour obtenir de gros cristaux bien développés, de substances diverses, en particulier de sucre candi. Ludwig Wulff, à Schwerin (Mecklembourg). — (Br. allemand, n° 95183, du 29 novembre 1896.)

Le nouveau procédé de cristallisation consiste essentiellement à faire passer sur les cristaux, disposés en couche mince dans un appareil animé d'un mouvement de rotation ou de balancement, de la liqueur saturée et chaude, qui pénètre à l'une des extrémités de l'appareil, le traverse lentement en se refroidissant et nourrissant les cristaux qu'elle baigne, et ressort à l'autre extrémité pour se saturer de nouveau à chaud, retourner dans l'appareil, et ainsi de suite.

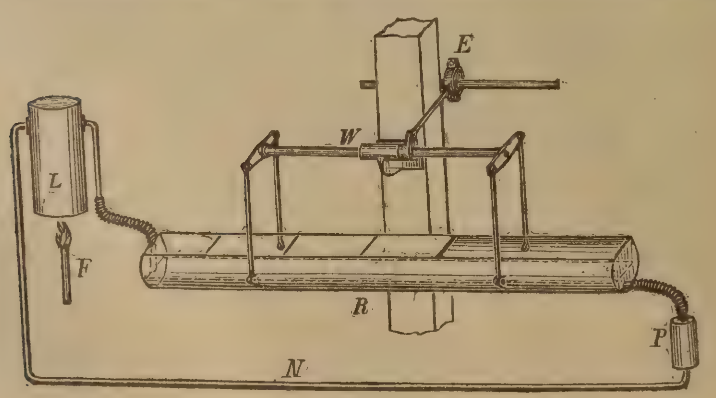


Fig. 1.

La figure ci-contre représente l'appareil réalisé pour l'application de ce procédé.

R est le cristallisoir en forme de gouttière horitontale ou légèrement inclinée, contenant les cristaux à nourrir. Cette gouttière reçoit un mouvement de balancement ou de rotation perpendiculaire à sa longueur

au moyen d'une manivelle W et d'un excentrique E. La liqueur affaiblie, qui sort de l'appareil en un lent courant continu, est dirigée par la pompe P, à travers le tuyau N, dans l'appareil à saturation L, où elle est réchauffée, par exemple au moyen de la flamme F, au contact d'un excès du corps à cristalliser. La liqueur rentre ensuite, saturée et chaude, dans le cristallisoir où elle dépose, en se refroidissant, une nouvelle couche de substance sur les cristaux déjà formés. La gouttière est intérieurement doublée avec une feuille de substance souple, caoutchouc ou amiante, pour empêcher que les arêtes vives des cristaux s'émoussent au contact des parois.

Cet appareil est employé avec succès pour obtenir de beaux cristaux compacts et bien développés des substances les plus diverses, notamment de sucre candi, de fuchsine, borax, alun, vitriol bleu, acide citrique, etc.

Procédé pour la purification des sels. Henry Baker, à Londres. — (Br. allemand, n° 96225, du 14 juillet 1896.)

Les sels à purifier sont disposés dans des récipients où ils reçoivent l'action d'une source de chaleur extérieure (cylindres à enveloppe de vapeur), et soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau surchauffée. On évite par la surchauffe qu'il se condense une proportion de vapeur beaucoup plus grande qu'il n'est nécessaire pour entraîner l'eau-mère interposée.

Procédé de préparation d'acide borique et de borax. Rickmann et Rappe, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand, n° 96196, du 1er mai 1897.)

Les minerais boratés, à base de borate de calcium, sont traités par le fluorure de silicium ou par l'acide hydrofluosilicique. L'acide borique est mis en liberté, et il se forme du fluorure de calcium et de l'acide silicique. Si le minerai contient à côté de borate de calcium du borate de sodium, comme c'est le cas pour la boronatrocalcite, l'acide borique est aussi déplacé en totalité, si l'on emploie le fluorure de silicium ou l'acide hydrofluosilicique en excès. Mais il est plus avantageux de traiter de telles matières premières pour la fabrication du borax. Il se forme alors un polyborate de sodium qu'on transforme en borax en ajoutant la proportion voulue de sel de soude.

Si, au lieu d'attaquer le minerai par l'un des réactifs ci-dessus, on le traite par l'hydrofluosilicate de sodium, on obtient directement le borax.

Procédé de préparation de fluorures au moyen de fluosilicates ou de fluoborates. Julius A. Reich, à Vienne. — (Br. allemand, 96226, du 31 mars 1897.)

Les fluosilicates et les fluoborates se transforment en fluorures correspondants par calcination avec les oxydes des métaux alcalino-terreux. La réaction étant exothermique n'exige qu'une application de chaleur initiale ; elle se poursuit d'elle-même dans toute la masse.

Séparation des terres rares pour les manchons à incandescence par le gaz. B. Kosmann, 68, Jagerstrasse, Berlin. — (Br. anglais, n° 18915, du 26 août 1896.)

Ce brevet décrit le traitement de la liqueur brute d'attaque de la monazite ou de celle obtenue en attaquant les minerais de cérium par l'acide sulfurique, liqueur qui est censée contenir le sulfate d'un nouveau métal : le kosmium.

Le kosmium donne un nitrate blanc-bleuâtre, un sulfate et un oxyde rosés. Ce dernier émet à l'incandescence une lumière rouge orangée.

Pour la méthode de séparation employée, voir les brevets français et allemands, 1897, pp. 32-36.

Procédé et appareil pour l'extraction de l'oxygène de l'air atmosphérique. A. F. de Villepigue, à Paris. — (Br. anglais, n° 19044, du 20 août 1896.)

Ce procédé est basé sur le fait que l'oxygène traverse plus rapidement que l'azote une membrane en caoutchouc mince. Un bâti *a* supporte une roue *d*, dont un axe est plein, l'autre creux servant de conduit b_1 à l'oxygène formé. La roue est garnie à sa périphérie d'une série de soufflets e, e_1, e_2 divisés en deux compartiments par une cloison en soie-caoutchouc *i*. Le compartiment inférieur de chaque soufflet correspond avec la partie supérieure du soufflet suivant (dans l'ordre de rotation) par un conduit *j* muni d'un clapet de retenue.

Le compartiment inférieur de l'un des soufflets, dernier de la série, correspond par le rais creux *d*, avec l'axe creux b_1. Le soufflet suivant, premier de la série, communique par son compartiment externe avec l'atmosphère par un orifice également garni d'une soupape.

La série des soufflets passe sous le cylindre presseur *h*, réglé de façon à ne vider que le compartiment inférieur de chaque soufflet de l'air oxygéné qu'il contient et à le transvaser dans le compartiment supérieur suivant. Une partie de l'air pénétrant dans le premier compartiment, un peu suroxygéné, passe dans le suivant ; puis, avec une nouvelle perte en volume, mais un nouvel enrichissement, dans le troisième, dans le quatrième, et ainsi de suite jusqu'au dernier qui fournit de l'oxygène presque pur. En passant sous le second cylindre presseur *g*, le dernier soufflet se vide du résidu d'air azoté et, en se décomprimant, se remplit à nouveau d'air frais.

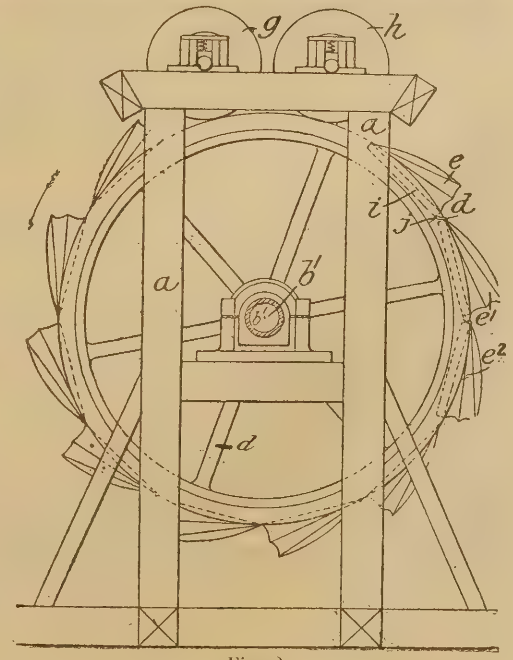


Fig. 2.

Procédé de préparation d'une couleur blanche pour vernis, sulfite neutre ou basique de plomb. A. C. J. Charlier, à Glasgow. — (Br. anglais, n° 19788, du 8 septembre 1896.)

L'oxyde de plomb est empâté avec de l'eau et passé au moulin broyeur. On peut ajouter au liquide une petite quantité d'acide minéral, puis on fait barbotter dans la pâte un courant de gaz sulfureux obtenu par combustion du soufre ou d'un sulfure et purifié par lavage à l'eau. La réaction s'opère dans un appareil clos muni d'un agitateur à palettes et d'un double fond pour chauffage à la vapeur. On maintient durant l'opération une pression de 10 à 20 livres par pouce carré.

Au lieu d'opérer avec l'acide sulfureux seul, on peut envoyer sur l'oxyde de plomb un mélange de cet acide et de gaz carbonique.

Procédé de régénération de l'acide nitrique de ses produits de réduction. J. Walter, à Bâle (Suisse) et C. Lehmann, à Muskau (Allemagne). — (Br. anglais, n° 20290, du 14 septembre 1896.)

L'appareil destiné à régénérer l'acide nitrique des vapeurs nitreuses se compose de deux sections cylindriques superposées M et M_1. La partie inférieure comporte un orifice d'entrée E des gaz nitreux et une sortie S en forme de siphon pour l'acide nitrique. Le cylindre supérieur est percé d'un orifice d'échappement pour les gaz non absorbés, et son couvercle D, percé de regards V, livre passage à une pomme d'arrosoir qui déverse une pluie d'eau dans l'appareil.

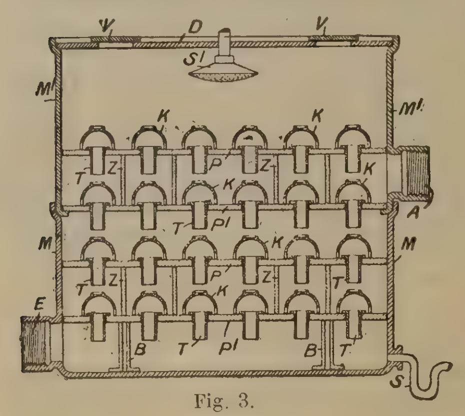


Fig. 3.

Des cloisons en terre poreuse PP', soutenues par les supports B et par les plaques circulaires Z ou par un rebord du bas du cylindre supérieur, divisent la tour en compartiments. Chaque cloison est percée d'un certain nombre de trous traversés de tubes cylindriques ou coniques T dont l'orifice supérieur débouche sous une cupule K, à bords dentelés d'ouvertures latérales pour forcer les gaz à barbotter dans le liquide absorbant.

Le régénérateur fonctionne comme les appareils déjà connus, il fournit un rendement plus grand, au cube d'appareil, que les types usuels avec un moindre encombrement.

Procédé de préparation d'acide chlorhydrique sans arsenic. J. R. Wylde, J. W. Kynaston et J. Brock, à Liverpool. — (Br. anglais, n° 17607, du 8 août 1896.)

Le gaz chlorhydrique arsenical est refroidi au sortir de l'appareil de production, puis dirigé dans une tour garnie de coke sec où l'on fait pénétrer en même temps une petite proportion de gaz chlore. Le gaz passe, au sortir de cette tour sèche, dans un second appareil semblable, où il rencontre une pluie d'eau ruisselant en sens inverse. On obtient ainsi un acide chlorhydrique pur à quelques traces de chlore près dont on peut se débarrasser par un réducteur convenable, notamment par un sel ferreux.

Procédé de préparation de l'hydrogène et du gaz carbonique. B. T. L. Thomson, à Londres. — (Br. anglais, n° 17778, du 11 août 1896.)

Le gaz d'eau, préparé en décomposant la vapeur d'eau par le charbon chauffé à l'incandescence, est formé d'un mélange d'hydrogène, d'oxygène et d'oxyde de carbone. On peut transformer en grande partie ce dernier gaz en acide carbonique en le faisant passer sur une colonne d'oxyde métallique chauffé ; mais on perd de la sorte l'hydrogène produit.

Le procédé actuel consiste à faire passer le mélange des trois gaz, de préférence comprimé, dans de l'eau ou dans une lessive d'alcali carbonaté qui retient l'acide carbonique et l'abandonne ensuite à l'état pur, lorsqu'on la chauffe. Pour séparer l'oxyde de carbone d'avec l'hydrogène, on envoie les gaz dans un appareil laveur monté avec une solution de chlorure cuivreux. L'hydrogène qui s'en dégage est assez pur pour les usages industriels.

Procédé de préparation de chlorure double d'aluminium et de sodium. F. Raynaud, à Tessenderloo (Belgique), transféré à la « Compagnie générale l'Alumine », Bruxelles. — (Br. américain, n° 599111 du 15 février 1898.) *Ch. Ztg.)*

Un mélange intime de bauxite, de charbon et de sel marin est chauffé au rouge dans une cornue appropriée où l'on envoie alternativement des vapeurs de sulfure de carbone et de l'air atmosphérique. Il se forme un chlorure double d'aluminium et de sodium qui distille.

Procédé de préparation de chromates et bichromates au moyen des résidus de piles ou des déchets d'oxydations chromiques. S. P. Sadtler et Henry, K. Hess, à Philadelphie. — (Br. américain, n° 599197, du 15 février 1898) (*ibid.*)

Des liqueurs chromées, contenant de l'acide sulfurique libre, on neutralise l'excès d'acide par un lait de chaux. Après filtration, on oxyde le chrome au moyen du chlorure de chaux. Il se forme du chromate en même temps que du sulfate de chaux. La liqueur filtrée contient la plus grande partie de l'acide chromique formé ; on l'évapore et sépare le sulfate alcalin du chromate par cristallisation. Le chromate de chaux précipité avec le sulfate est transformé en bichromate calcique soluble dans un acide, et ce dernier, par double décomposition avec un sulfate alcalin, donne une liqueur de bichromate qu'on évapore à cristallisation.

Procédé de traitement des résidus de fabrication de la soude caustique pour obtenir du sulfate de chaux ou du carbonate de chaux amorphe en poudre fine. (Brevets américains, n°s 601006 et 601007. H. E. Sturcke, à Jamaica (N. Y.), transférés à l' « Aetna chemical Company », New-York (*ibid.*)

Les résidus de caustification de la soude, formés en majeure partie de carbonate de calcium, sont dissous dans de l'acide chlorhydrique. La lessive de chlorure filtrée est précipitée par de l'acide sulfurique. On sépare le sulfate de chaux formé et emploie l'acide chlorhydrique faible déplacé à dissoudre de nouvelles quantités de résidu.

Quant au carbonate de chaux amorphe, en poudre microscopique fine et de densité apparente très faible (78 à 94 grammes) pour un volume de 100 centimètres cubes, on l'obtient par empâtage des résidus de caustification avec une quantité d'eau convenable et séparation mécanique dans une essoreuse des portions les plus ténues.

Le produit lévigé est recueilli, bien lavé et séché dans des étuves à vide à une température qui ne doit pas dépasser 212°F. (100°C.).

CÉRAMIQUE. — VERRES. — EMAUX

Procédé de décoration de la porcelaine. Otto Zeh, à Eisfeld (Thuringe).— (Br. allemand n° 95886 du 26 mars 1896.)

Le procédé a pour objet d'imiter la porcelaine décorée au feu par la simple application de couleurs ordinaires suivie d'un vernissage. On donne un premier fond avec une teinte claire, diluée dans de l'eau à 15 % environ de gélatine et 5 % de glycérine. Sur ce léger enduit on peut, après dessication, peindre avec les couleurs ordinaires d'aquarelle, les couleurs à l'huile ou les couleurs sèches. L'objet est vernis maintenant, par immersion, à une ou deux couches, avec application éventuelle entre les deux d'une couche de cire fondue. On termine après parfaite dessication par une couche de laque matte.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé de préparation de phosphate de sodium au moyen des phosphates d'alumine naturels. H. Poole, à New-York. — (Br. américain, n° 598182 du 1er février 1898.)

Le phosphate naturel, finement pulvérisé, est bouilli avec une lessive de soude caustique. On obtient une solution contenant de l'aluminate et du phosphate alcalin. En traitant la liqueur filtrée chaude par un silicate riche en silice ou par de la silice active comme celle des terres d'infusoires, on en insolubilise l'alumine sous forme de silicate. Il ne reste qu'à concentrer à cristallisation pour obtenir le phosphate trisodique. Quant au silicate précipité, on en extrait l'alumine, sous forme de sulfate, en l'attaquant par l'acide sulfurique.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Procédé de préparation de papier buvard, de papier ou de cartons à filtrer. Lebastian Wolf, à Triebscheiderhof, près Niederwurtzbach (Palatinat). — (Br. allemand 95961 du 19 juin 1896.)

La pâte de bois ou d'autres pâtes végétales sont délayées en bouillie que l'on étend en couches égales sur des tamis suivant les procédés ordinaires de la papeterie. On sèche les plaques obtenues, sans les exprimer, dans un séchoir à vide, ou à la pression ordinaire dans un séchoir bien ventilé. On calandre ensuite, en réglant l'écartement des cylindres suivant la souplesse et la consistance à obtenir.

Procédé de traitement des lessives sulfitiques pour en obtenir un liquide propre au tannage. Dr Kempe, à Stockholm. — (Br. suédois, n° 8422, du 19 juin 1897. *Ch. Ztg.*)

Les lessives provenant du traitement sulfitique de la cellulose sont chauffées sous forte pression avec de la chaux. On filtre et traite la liqueur, séparée du sulfite de calcium insoluble et de l'excès de chaux, par un sulfate métallique, également sous pression. On obtient ainsi une lessive propre au tannage des peaux.

Procédé de fabrication d'un savon de résine, contenant un excès de résine non saponifiée, spécialement destiné à l'encollage du papier. F. Arledter, à Perlen, près Lucerne. — (Br. allemand, n° 95416, du 4 décembre 1896.)

D'après de récents travaux, l'encollage du papier par les savons de résine n'est réalisé que par la résine déplacée des savons employés Toute la portion de résine qui reste après l'encollage, combinée à de l'alcali, est inutile et se perd. L'auteur fabrique en conséquence des savons à excès de résine en saponifiant la colophane, dans un appareil clos, tournant ou muni d'agitateurs, avec une proportion d'alcali insuffisante pour saturer les acides résiniques. L'excès de résine reste émulsionnée dans le savon.

SUCRE. — AMIDON. — GOMMES

Procédé de traitement du sorgho et d'autres graines analogues pour l'extraction d'amidon blanc et de produits accessoires. Carl Dobrin, à Berlin. — (Br. allemand, n° 94954, du 29 janvier 1898.)

Les graines des diverses variétés de sorgho que fournissent en abondance les colonies allemandes n'ont pu jusqu'ici servir à la fabrication d'amidon à cause de la présence d'un pigment rouge que retient opiniâtrement le grain amylacé. Pour détruire cette matière colorante, nous baignons le grain entier ou préalablement concassé dans une solution étendue de peroxyde de sodium ou d'eau oxygénée. On lave ensuite, soit à l'eau acidulée par un acide minéral ou par du bisulfate de sodium, puis on traite le grain par les procédés ordinaires de l'amidonnerie.

En ajoutant à l'extrait alcalin les eaux acides du lavage, on précipite une albumine végétale fortement colorée qui peut être utilisée comme engrais ou comme aliment pour le bétail.

Procédé d'épuration de jus sucrés au moyen d'argiles riches en silice et ferrugineuses. FRIEDRICH HARM, à Breslau. — (Br. allemand 95447, du 2 juin 1896.)

Les jus sucrés sont traités, en l'absence de chaux, par un silicate à excès de silice comme le sont certaines argiles très siliceuses et ferrugineuses. On filtre ensuite. On peut aussi monter des filtres avec le silicate employé. et y faire passer les jus à épurer. Ce traitement enlève aux liqueurs sucrées les alcalis, potasse et soude, sous forme de silicates doubles, insolubles, et en même temps précipite et retient une proportion appréciable du non-sucre organique.

Avec les jus chaulés l'effet ne se produit pas.

Le procédé est applicable aux diffuseurs dans lesquels on charge, en même temps que les cossettes, une proportion convenable d'argile siliceuse. La précipité reste alors adhérent à la pulpe, et le jus peut être traité ultérieurement sans filtrage préalable. On se débarrasse de l'argile adhérente à la pulpe par des lavages à l'eau.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE. — GAZ

Perfectionnement à la production du gaz d'éclairage, par W. YOUNG, S. et T. GLOVER, à Saint-Helen et Mountjoy (West-Bromwich). — (Br. anglais 20125, du 11 septembre 1896.)

Le gaz obtenu par calcination de la houille à haute température est riche en naphtaline, pauvre en hydrocarbures légers. Si la calcination s'effectue à plus basse température, le rendement en gaz est moindre, mais le pouvoir éclairant de ce gaz est meilleur en raison de sa teneur en hydrocarbures légers.

Pour obtenir un gaz à fort pouvoir éclairant, les auteurs mélangent au gaz produit par la distillation de la houille dans les conditions ordinaires, épuré par les moyens usuels, une proportion convenable de gaz fabriqué par une calcination très ménagée. Ils proposent aussi d'envoyer au sortir des cornues dans le gaz ordinaire une certaine proportion de gaz carburé par des hydrocarbures légers qui empêchent la naphtaline de se déposer entièrement dans les épurateurs.

POUDRES ET EXPLOSIFS

Procédé de préparation de nitrocellulose. ALARIC LIEDBECK, à Stockholm. — (Br. allemand 96109, du 18 juin 1897.)

Afin d'obtenir un produit bien homogène, la nitration s'opère dans l'appareil même de division de la cellulose, c'est-à-dire dans le Hollander. La partie inférieure de la machine est entourée d'une double enveloppe à circulation d'eau froide ou glacée permettant de régler la température de nitration.

Nouveau procédé de gélatinisation des pyroxylines. J. H. STEVENS, à Newark (N. Jersey) acheté par THE CELLULOÏD COMPANY, New-York. — (Br. américain, n° 595355, du 14 décembre 1897.)

Les pyroxylines se ramollissent, gonflent et peuvent être à cet état malaxées en masses plastiques, lorsqu'on les met au contact de kétones à poids moléculaire élevé, notamment de la méthyléthylkétone $CH^3.CO.C^2H^5$ et de ses homologues. Suivant le traitement à faire subir à la masse, on emploie des kétones à point d'ébullition plus ou moins élevé ou leurs mélanges.

Procédé de gélatinisation des composés nitrés. M. BIELEFELT, à Wittenberg. — (Br. allemand, n° 95390, du 1er avril 1897.)

Le chlorure de soufre qui a été indiqué dans le brevet allemand n° 93351 comme agent de gélatinisation des celluloses nitrées, pyroxylines, etc., peut être remplacé par d'autres dérivés chlorés du soufre comme le tétrachlorure de soufre ou les oxychlorures de soufre. (Il serait intéressant que l'auteur décrive ces dérivés chlorés du soufre dont l'individualité chimique n'est pas encore démontrée).

Nouveaux explosifs. O. F. CARLSON, à Stockholm. — (Br. suédois, n° 8487, du 11 août 1896.)

Ces nouvelles compositions explosives sont à base de perchlorate d'ammonium associé à un ou plusieurs corps combustibles. Les proportions à employer sont essentiellement variables avec la nature de ces derniers et avec l'effet à obtenir ; elles peuvent aller de 40 à 98 % du mélange en perchlorate, de 2 à 60 % en substance combustible.

Procédé de préparation de coton poudre. C. QUINAN, à Pinole (Californie). — (Br. américain, n° 597565, du 18 janvier 1898. *Ch. Ztg.*)

La fibre de cellulose à nitrer est traitée par un bain d'acide nitrique chaud qui en solubilise presque toutes les impuretés minérales ; on lave ensuite dans un bain nitrique plus étendu, chauffe la masse pour transformer la cellulose en hydrocellulose, et c'est cette dernière qui, séchée et pulvérisée, est soumise à la nitration dans les conditions ordinaires.

Perfectionnement à la préparation des explosifs sans flamme pour mines grisouteuses, etc. J. C. HAMILTON, à Arncliffe, près Carnforth (Lancashire). — (Br. anglais, n° 22162, du 6 octobre 1896.)

Les oxalates et l'urée ont été proposés pour abattre la flamme des explosifs de mine. L'auteur combine les deux substances et ajoute à ses poudres de sûreté de l'oxalate d'urée.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Procédé de tannage. HERMANN STREICH, à Bonn. — (Br. allemand 95079, du 13 novembre 1896.)

Les peaux sont tannées du côté fleur seulement, à la brosse, par application de liqueurs tanniques appropriées. Le côté chair est traité par une solution de sucre ou de glycérine additionnée d'alcali volatil, puis verni. Le cuir ainsi obtenu est de bonne résistance aux agents atmosphériques, très solide et en même temps très léger, ce qui le rend précieux pour tous ouvrages de sellerie qui n'offrent le cuir apparent que sur une face, par exemple pour la fabrication de coffres, malles, sacs de voyage et autres objets légers.

Perfectionnement au tannage des peaux R. W. James, Londres, représentant S. Alimonda, à la Spezzia (Italie). — (Br. anglais, n° 20154, du 11 septembre 1896.)

Les peaux épilées et préparées à l'habitude sont soumises à l'action des liqueurs tanniques usuelles sous une pression hydraulique de 5 à 6 kilogrammes par centimètre carré. Suivant l'épaisseur, la nature des peaux, la concentration des extraits, le tannage dure de 15 à 60 jours.

Composition pour imprégner ou cirer les cuirs. K. O. Lundkvist, à Wexio. — (Br. suédois, n° 8423, du 26 juin 1897. *Ch. Ztg.*)

La composition est faite avec les ingrédients et les proportions suivants :

Alcool dénaturé	1 litre	Camphre.	10 à 80 grammes
Soude caustique	50 grammes	Glycérine	25 à 200 —
Dissoute dans l'eau	100 —	Sirop (mélasse)	30 à 250 —

On ajoute du noir de fumée ou un pigment convenable. Cette composition assouplit le cuir et lui communique, sous la friction, un très beau brillant.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MEDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation de phénolkétones. Richard Behn, à Wiesbaden. — (Br. allemand, n° 95901. du 19 mai 1897.)

L'auteur applique la synthèse de Friedel et Craft à la préparation industrielle de phénolkétones. Au mélange de phénol, de chlorure d'acide et de chlorure d'aluminium, il ajoute un hydrocarbure nitré qui sert de dissolvant pour la combinaison chloraluminique double qui se forme transitoirement et facilite ainsi la réaction.

Les kétones brutes obtenues par ce procédé sont assez pures ; les rendements sont très satisfaisants. Comme exemple des proportions à employer, le brevet indique :

Thymol	10 grammes	Chlorure d'acidyle. . . .	proportion moléculaire
Nitrobenzène	50 cc.	Chlorure d'aluminium pulvérisé. . .	30 grammes

Avec le chlorure d'acétyle, la thymolméthylkétone se forme presque quantitativement.

Procédé de séparation de la sulfinide benzoïque d'avec l'acide p-sulfamine benzoïque. Stassfurter Chemische Fabrik, anciennement Borster et Gruneberg, Société anonyme, et Rud. Barge, à Stassfurt. — (Br. allemand 96106, du 4 mai 1897.)

Le procédé repose sur cette constatation que l'acide o-anhydrosulfaminebenzoïqeu (sulfinide benzoïque) est déplacé de ses sels de cuivre par l'acide p-sulfaminebenzoïque. Si l'on met, en présence d'un mélange de ces deux acides en solution neutralisée par un alcali, une proportion d'un sel cuivrique, de sulfate de cuivre par exemple, un peu plus que suffisante pour équivaloir à l'acide p-sulfaminebenzoïque, cet acide se sépare en totalité, entraînant seulement des traces d'acide ortho, à l'état de sel de cuivre basique de la formule :

$$\left(C^6H^4\begin{matrix}\diagup COO\frac{Cu}{2}\\ \diagdown SO^2AzH^2\end{matrix}\right) + CuO.$$

L'acide o-anhydrosulfaminebenzoïque resté dissous est entièrement débarrassé de paradérivé. On le déplace par un acide minéral.

Pour obtenir une séparation nette, il faut ajouter à la solution neutralisée des acides un excès d'alcali suffisant pour neutraliser l'acide minéral mis en liberté par suite de la formation du sel de cuivre basique.

On peut d'ailleurs varier le mode d'opérer : on peut, par exemple, précipiter les deux acides à l'état de sels de cuivre et mettre à digérer ce précipité dans une liqueur alcaline contenant une quantité de soude hydratée ou carbonatée équivalente à la proportion d'orthodérivé. Ce dernier se dissout et on le déplace de la liqueur filtrée comme ci-dessus.

Procédé de préparation de la saccharine. Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 96125, du 3 mars 1895.)

Les auteurs, au lieu de tranformer directement l'acide o-sulfobenzoïque en dichlorure, ce qui exige l'emploi du perchlorure de phosphore [1], trouvent avantage à opérer avec un éther o-sulfobenzoïque, par exemple avec l'éther éthylique :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO^2.C^2H^5\\ \diagdown SO^3H\end{matrix}$$

qui, sous l'action de l'oxychlorure de phosphore, beaucoup plus maniable que le perchlorure, fournit le sulfochlorure correspondant :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO^2.C^2H^5\\ \diagdown SO^3Cl\end{matrix}$$

qu'on transforme facilement en saccharine par un excès d'ammoniaque. (Voir aussi le brevet français n° 245902. *Monit. scient.* 1896, p. 25).

(1) *Berichte* 12 p. 473.

Procédé de préparation de la codéïne. Additon aux brevets nos 92789 et 95644. Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br allemand, no 96145, du 29 avril 1897.)

Dans l'éthérification de la morphine au moyen de diazométhane ou de nitrosométhylméthane, suivant le procédé décrit dans les brevets 92789 et 95644, on peut, au lieu d'opérer sur la morphine, agir de même sur la morphine-alcali, morphine-potasse ou soude. Cette modification a une importance technique puisqu'elle permet de réaliser la méthylation en solution aqueuse.

Solutions ozonées à usage médical. A. Spranger, à Berlin. — (Br. anglais, no 18924, du 27 août 1896.)

L'auteur sature des huiles essentielles pures ou en suspension dans l'eau par de l'ozone.

Les essences les plus convenables pour ce genre de préparation sont les diverses essences de térébenthine, et surtout l'essence de citron.

Procédé de purification et de décoloration de l'acide sébacique. F. Sahlfield, à Hanovre (Allemagne). — (Br. anglais, no 18940, du 27 août 1896.)

Pour épurer et décolorer l'acide sébacique de la graisse de suint brute, on soumet cette matière à la distillation, dans une cornue en fonte, par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée. Un thermomètre plongé dans le courant de vapeur à l'entrée dans l'alambic doit marquer environ 300° C. Cette vapeur ne barbotte pas dans la graisse fondue, mais elle est dirigée par un ajutage conique à l'orifice interne du col de cygne, de manière à entraîner les vapeurs lourdes émises par la graisse.

Le produit condensé est beaucoup moins coloré que celui qu'on obtient par la distillation ordinaire; l'opération marche d'ailleurs plus rapidement et la séparation de l'acide sébacique d'avec les composés neutres ou hydrocarbures entraînés en même temps est beaucoup plus facile.

Nouveaux sels et dérivés de la pipérazine. A. Kœlliker, à Benel s/Rhin, — (Br. anglais, no 18981, du 27 août 1896.)

En mélangeant des solutions aqueuses de 1 molécule de pipérazine et de 1 ou 2 molécules d'un acide dibasique ou polybasique comme l'acide oxalique, tartrique, citrique, on obtient des sels acides de pipérazine du type :

$$HO^2C - R - B - R - CO^2H$$

B désignant la base et $R.CO^2H$ le résidu de l'acide dibasique employé. Les deux groupes carbonyle libres peuvent être saturés par une base, par exemple par de l'hydrate de lithium, pour fournir un sel double de pipérazine et de lithine.

Les citrates doubles bien solubles :

$$C^4H^8Az^2\left[C^3H^4\,(OH)\,(CO^2H)\,(CO^2Li)^2\right]^2$$

et

$$C^4H^8Az^2.\ \ C^3H^4\,(OH)\,(CO^2H)^2.\ CO^2Li$$

ou les tartrates correspondants sont employés en médecine comme lithontriptiques.

Procédé de préparation d'alkamines instables non-symétriques, dérivées des bases acétoniques cycliques, par voie électrolytique. Addition au brevet no 95623, Chemische Fabrik auf Actien, anciennement E. Schering. — (Br. allemand, no 96362, du 3 février 1897.)

On a montré dans le brevet no 95623 que les bases kétoniques cycliques, d'où l'on peut dériver des alkamines asymétriques comme la vinyldiacétonamine, la valérodiacétonamine par exemple, se métamorphosent par réduction électrolytique en alkamines instables sans formation concomitante des modifications isomériques stables. Nous avons reconnu depuis que la tropinone de Willstaetter, soumise au même procédé de réduction, donne exclusivement la tropine sans production de α-tropine comme on l'observe dans la réduction par l'amalgame de sodium.

Procédé de préparation de trichlorpurine. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. (Br. allemand 96363. — 7 mars 1897.)

Lorsqu'on fait agir, suivant le brevet 94076, l'oxychlorure de phosphore sur l'acide urique, on donne naissance à la (2,6) dichlor, (8) oxypurine :

```
      Az = C — Cl
      |    |
Cl — C    C — AzH\
      ||   ||       >CO
      Az — C — AzH/
```

Par l'action ultérieure de l'oxychlorure, à 150-155°, en autoclave, le dernier atome d'oxygène de cette molécule est à son tour remplacé par du chlore, et l'on obtient la trichlorpurine :

```
      Az = C — Cl
      |    |
Cl — C    C — AzH\
      ||   ||       >C — Cl
      Az — C — Az//
```

Celle-ci cristallise de sa solution dans l'eau chaude en feuillets incolores à 5 molécules d'eau de cristallisation qui ne disparaît en totalité qu'à 110° C. Si l'on chauffe rapidement dans le tube capillaire, la substance s'affaisse vers 180, puis fond, en se boursouflant entre 184 et 186°.

La trichlorpurine est soluble dans les lessive alcalines diluées, dans l'ammoniaque; les acides la déplacent de ces solutions.

Procédé de fabrication de l'éther. P. Fritzche, à Essen (Allemagne). — (Br. anglais, no 20225, du 12 septembre 1896.)

Ce procédé consiste à fixer l'éthylène du gaz d'éclairage, des gaz de fours à coke, de carbonisation du bois et autres analogues par passage des gaz, épurés de leur goudron, de l'ammoniaque, etc., et chauffés à 110-120° C. dans une série de scrubbers également chauffés vers cette température, où ils rencontrent de l'acide sulfurique circulant en sens opposé. Il se forme de l'acide éthylsulfurique dont la teneur peut atteindre 50 à 60 % du poids de l'acide.

Le mélange chaud est distillé dans une série de cornues communiquant entre elles, de manière à ce que les vapeurs dégagées de la première traversent successivement toute la série. L'acide saturé d'acide éthylsulfurique est dilué dans la première cornue de 35 %, dans la seconde, de 22 %, dans la troisième, de 10 % d'eau ; dans la quatrième, enfin, il est chargé concentré. Les vapeurs d'alcool qui se forment par dédoublement de l'acide éthylsulfurique se métamorphosent en totalité en éther que l'on condense et recueille de la manière usuelle. Une fois le liquide de la première cornue épuisé, on vide cette cornue, y passe le contenu de la seconde, dans celle-ci le contenu de la troisième et ainsi de suite. La dernière cornue est chargée d'acide frais des appareils de saturation.

Nouveaux désinfectants destinés à être employés seuls ou concurremment avec du savon. H. Hiscott, à Londres. — (Br. anglais, n° 20246, du 12 septembre 1896.)

On prépare une composition à usage désinfectant, antiseptique, germicide, insecticide, etc., en combinant une solution ou émulsion d'un ou plusieurs acides du goudron (phénol, crésols, etc.), avec de l'α-naphtol. Pour dissoudre ou émulsionner ce phénol, l'auteur le chauffe avec de la résine, puis le saponifie avec une lessive alcaline. A la solution ou bouillie ainsi obtenue, il incorpore l'α-naphtol. Si l'on veut mettre le produit sous forme solide, on le malaxe avec une poudre absorbante comme le kieselguhr ou terre d'infusoires. Cette préparation s'associe au savon pour le lavage des linges d'hôpitaux, des vieux effets, etc.

Nouveaux anesthésiques locaux. Zimmermann, à Londres, représentant E. Schering, à Berlin. — (Br. anglais, n° 20697, du 18 septembre 1896.)

Ces nouveaux anesthésiques sont représentés par la formule :

```
          RO.CH
           / \
       H²C     CH²
CH³ \   |       |
      C       CH.CH³
CH³ /   \    /
        AzH (Alc).
```

R représentant un résidu anesthésiophore (benzoyle, phénylacétyle, etc.) et H (AlC) pouvant être remplacé par un radical alcoolique. On peut les envisager comme dérivés de la pipéridine. Ils sont surtout appelés à servir comme anesthésiques locaux.

Exemple de préparation. — En transformant la vinyldiacétonalkamine de Fischer, qui fond à 121-123°, en son chlorhydrate, séchant ce sel vers 100° et extrayant à l'alcool, on obtient comme résidu le chlorhydrate d'une vinyldiacétonalkamine fondant à 138° C., tandis que le chlorhydrate d'une autre base fondant à 161-162° C. se dissout. La base fondant à 138° C., traitée par le chlorure de benzoyle, de cinnamyle, etc., fournit l'éther correspondant dont l'hydrogène du reste imidé peut être remplacé par un groupe alcoolique.

Procédé de préparation d'acides phtalique et sulfophtalique. Badische anilin und sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. anglais 18221, du 17 août 1896.)

En traitant la naphtaline par l'acide sulfurique, on obtient d'abord un mélange de plusieurs acides napthalinesulfoniques. Si l'on porte la température de la cuite à 200° et au-dessus, de l'acide sulfureux se dégage ; le noyau naphtalène se détruit et l'on obtient des acides phtalique et sulfophtalique, ces derniers en proportion dominante. Toutefois, si l'on ajoute au mélange de naphtaline et d'acide sulfurique du mercure, de l'oxyde, du sulfate ou un autre sel de mercure et que l'on chauffe à 300° environ, le produit principal de la réaction est de l'acide phtalique. On emploie, par exemple :

Naphtaline	100 parties
Acide sulfurique 98 %	1.500 »
Sulfate de mercure	50 »

Cette même méthode d'oxydation s'applique à plusieurs dérivés naphtaliques, aux acides naphtalinesulfoniques, naphtolsulfoniques, aux nitronaphtalines, etc, ainsi qu'à d'autres noyaux, comme l'anthracène, le phénanthrène. Dans toutes ces combustions partielles, il se produit une notable quantité d'acide phtalique.

Procédé et appareil pour l'extraction de la nicotine et d'autres alcaloïdes volatils analogues. J. W. Lloyd, à Cincinnati (Ohio). — (Br. américain, n° 597804, du 25 janvier 1898.)

Le tabac sec dont on veut extraire la nicotine est chargé dans une sorte de cornue tubulaire et enflammé à l'une des extrémités. La nicotine distille sous l'action de la chaleur dégagée par la combustion qu'on entretient en aspirant de l'air à travers la cornue. Les vapeurs qui s'échappent de l'appareil barbottent dans un laveur acide qui retient l'alcaloïde. Le brevet donne la description de la pipe monstre employée dans ce procédé qui semble, à première vue, un peu barbare. Une partie importante de la nicotine se détruit vraisemblablement durant la combustion, et les goudrons complexes qui se condensent dans les appareils laveurs ne doivent pas faciliter l'extraction de l'alcaloïde échappé à cette distillation pyrogénée.

Procédé de préparation d'éthers glycériques de combinaisons aromatiques. H Endemann, à Brooklyn (N.-Y.). — (Br. américain, n° 599123, du 15 février 1898. *Ch. Ztg.*

Le brevet décrit la préparation d'éthers glycériques (glycéroléthers) du type suivant :

```
CH².OH
 |
CH.OH
 |
CH².OR
```

1° R étant un résidu de composé aromatique contenant un oxygène phénolique (hydroxyle) comme, par exemple, le crésol, le guayacol, etc. Ces éthers offrent les propriétés générales suivantes : faible solubilité dans l'eau à laquelle ils communiquent un goût amer, grande solubilité dans l'alcool et l'éther. Ils se dédoublent par saponification, lorsqu'on les fait bouillir avec un acide dilué, en leurs constituants : phénol et glycérine.

2° Composés du même type où R représente un acide phénolcarbonique, un aldéhyde phénol, etc. Ces composés offrent des propriétés analogues à ceux de la classe précédente.

Procédé de préparation de solutions concentrées d'ozone. E. Langheld, privilège russe. — (Br. n° 474, du 13 décembre 1897 (*ibid.*).

Les solutions de sels de quinine absorbent une quantité d'ozone assez notable pour qu'on puisse obtenir des liquides ozonés concentrés en envoyant de l'air ozoné par les procédés connus dans les solutions de sels quiniques. On opère, soit à la pression ordinaire, soit avec une surpression.

Les solutions de quinine ozonées sont, dit l'auteur, plus stables que les solutions d'ozone dans l'eau pure.

Gomme végétale remplaçant la gomme arabique. R. Maestre-y-Olivares, privilège russe. — (Br. n° 450, du 26 novembre 1897.) (*ibid.*).

Le suc des fruits des ficoïdes (*mesembrianthemum*) contient, à côté d'un peu de sucre, un colloïde analogue à la gomme arabique, soluble dans l'eau. On l'extrait en râpant les fruits préalablement ramollis dans l'eau froide ou chaude, exprimant et filtrant le suc obtenu. Le tourteau repris par l'eau bouillante donne une colle de seconde qualité.

En évaporant ces liquides, de préférence dans le vide, on obtient le colloïde solide.

CIRES. — RÉSINES. — CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA. — VERNIS

Procédé d'extraction de la gutta au moyen de solvants. Siemens frères et Cie-Ltd., Londres et E. F. A. Obach, à Old Charlton (Kent). — (Br. anglais, n° 19046, du 28 août 1896.)

Les feuilles et les jeunes pousses ou rameaux des plantes à gutta-percha sont extraites à la benzoline ou par d'autres solvants légers analogues. La gutta-percha se sépare par le refroidisssement de la dissolution.

On peut employer les paraffines lourdes chaudes à l'extraction ; elle ont, à l'égard de la gutta, un pouvoir solvant plus considérable que les hydrocarbures légers. Lorsque la solution est assez riche, on sépare la gutta-percha par addition de benzoline ou de naphte léger froid qui reprend l'huile lourde qu'on peut régénérer par distillation.

Les organes végétaux à extraire doivent être séchés à température douce, puis contusés par un passage dans un laminoir approprié. Le solvant qui adhère encore à la gutta séparée est entraîné par la vapeur d'eau.

Peinture applicable spécialement aux bois qu'on veut préserver de la pourriture. C. W. N. Hamilton, à Victoria (Australie). — (Br. anglais, n° 19318, du 1er septembre 1896.)

La nouvelle peinture ou émail, dont on a éprouvé les bons effets contre la pourriture des bois, se compose des constituants suivants :

Solution de gomme laque dans l'alcool ou l'esprit de bois,
Résine de pin (colophane) ou baume de copahu,
Camphre,
Gomme blanche purifiée (?)
Chlorure de cuivre.

Les proportions de ces divers ingrédients ne sont pas indiquées dans la spécification.

HUILES ESSENTIELLES. — PARFUMS

Perfectionnement au procédé de fabrication des eaux aromatiques. Auchinachie, à Londres, Bloomsbury. — (Br. anglais, n° 19603, du 4 septembre 1896.)

A l'eau dans laquelle baignent les fleurs à distiller, roses, plantain, fleurs d'oranger, etc., on ajoute une certaine proportion d'un acide organique non volatil, acide citrique, tartrique ou autre analogue. On porte le liquide presqu'à l'ébullition et laisse refroidir. Au bout de deux ou trois jours, il se déclare une sorte de fermentation après laquelle on distille à la manière usuelle.

Procédé de préparation du camphre atificiel, J. G. Macintosh, à Londres. — (Br. anglais, n° 21031, du 22 septembre 1896.)

L'essence de térébenthine, de préférence l'essence américaine, est traitée par un courant de gaz chlorhydrique. Le mélange des chlorhydrates de térébenthine liquide et solide résultant de cette action est distillé par entraînement à la vapeur sur une lessive alcaline étendue (soude, potasse caustique ou ammoniaque).

Le condensant séparé de l'eau est gelé dans un mélange réfrigérant et scindé par l'essoreuse, le filtre à vide ou la presse, en camphre artificiel solide et liquide. Ces deux fractions ou leur mélange, suivant les cas, sont employés comme substitut du camphre, de l'essence d'eucalyptus, du thymol, et, dans la parfumerie, la préparation de savons, de vernis, du celluloïde, du pégamoïde, etc.

Procédé de préparation de musc artificiel, M. Dinesmann, à Paris. — (Br anglais, n° 22139, du 6 octobre 1896.)

Le trinitrobutyltoluène et ses homologues dont on fait usage en parfumerie comme succédanés du musc, peuvent être obtenus par le procédé suivant :

On prépare un dérivé mononitré en partant d'une amine aromatique à chaîne isobutylique comme :

3 isobutyl-o-toluidine
5 pseudobutyl-o-toluidine,

ou d'un homologue comme :

La butylxylidine, l'éthylbutyltoluidine, l'amyltoluidine, l'amylxylidine, etc.

Ce dérivé mononitré peut être obtenu, soit en diazotant le nitrate de l'amine et traitant le diazo par

l'oxydule de cuivre, soit en traitant la base par le mélange nitrosulfurique et chauffant la nitramine formée avec de l'alcool et de l'acide nitreux.

L'hydrocarbure mononitré est ensuite trinitré sous l'action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants, bien refroidi, suivant les procédés et avec les précautions ordinaires. Le produit de nitration est versé sur de la glace, purifié par cristallisation, etc.

Procédé de préparation d'un nouvel isomère de l'ionone. E. DE LAIRE, à Paris. — (Br. américain, n° 600429, du 8 mars 1898.)

En traitant l'ionone ou la pseudo-ionone par un agent de condensation acide, par l'acide sulfurique, par exemple, on la métamorphose en une nouvelle acétone isomérique bouillant vers 140° C., dont le poids spécifique à 17° C. est 0,946 et qui, à l'exemple de ses isomères, répand, à un degré convenable de dilution, un parfum de violette.

Musc artificiel. A. BLAILE, à Zurich. — (Br. anglais, n° 24568, du 3 novembre 1896.)

Une solution alcoolique de terpinol, d'essence de térébenthine, d'eucalyptus, de succin, ou d'autres essences terpéniques analogues, est versée dans de l'acide sulfurique concentré et froid. On agite pendant 6 heures environ et coule la liqueur dans de l'acide nitrique concentré, chauffé vers 80° C. On laisse en contact, pendant 4 heures, en maintenant la température voisine de 70° C , laisse refroidir et verse dans une grande quantité d'eau. Le précipité brun amorphe qui se forme est recueilli, lavé, exprimé et séché. On le purifie en le broyant avec de l'eau chaude, extrayant à l'éther de pétrole ou par un autre solvant approprié qui abandonne à l'évaporation une substance jaunâtre, cristalline, à odeur de musc très fine et agréable.

PHOTOGRAPHIE

Procédé de préparation de poudres-éclair au magnésium. YORK SCHWARTZ, à Hanovre. — (Br. allemand, Sch., n° 12451. — 24 mars 1897. — 18 novembre 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de poudres-éclair, non explosives, à combustion rapide, et produisant peu de fumée, consistant à mélanger à la poudre de magnésium des substances incombustibles ne prenant aucune part directe à la combustion.

2° Emploi pour le but proposé au § 1 de la silice, de l'acide borique, de la craie, de la magnésie calcinée ou carbonatée, à titre de substances incombustibles.

Description. — En mélangeant au magnésium des substratums incombustibles et de telle nature qu'ils puissent fixer la magnésie formée par la combustion du métal, on obtient des préparations qui ne dégagent en brûlant que peu de fumée.

Les mélanges qui ont donné les meilleurs résultats contiennent un poids de substance inerte à peu près égal au poids du magnésium, soit, par exemple :

Magnésium	1 partie	Acide silicique	1/2 partie
Acide silicique ou acide borique	1 —	Acide borique	1/2 —
Magnésium	1 —		

Procédé de préparation de papiers photographiques inaltérables pour copies directes, possédant un maximum de sensibilité pour les rayons les moins réfrangibles du spectre. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand, A., 5174. — 29 mars 1897. — 6 décembre 1897.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de papiers photographiques inaltérables, extra-sensibles aux rayons les moins réfrangibles du spectre, consistant à exalter la sensibilité photogénique de la couche d'émulsion à base de sel halogéné d'argent au moyen de matières colorantes appropriées.

2° Application des pigments suivants pour atteindre le but proposé au § 1 :

1) Chlorophylle et ses dérivés pour le rouge ;
2) Rhodamine et rose bengale pour le jaune ;
3) Erythrosine et éosine pour le vert ;
4) Auramine pour le bleu pâle.

Description. — Le papier à sensibiliser est baigné pendant cinq minutes dans une solution de :

Bromure de potassium	61 grammes
Eau	1000 —

et séché à l'air, suspendu verticalement. On le sensibilise, dans un local éclairé à la lumière rouge-rubis, en le mettant à nager pendant deux minutes sur une solution à 12 °/₀ de nitrate d'argent. On obtient, avec ces doses et cette manière d'opérer, le maximum de sensibilité pour la portion du spectre contenue entre les lignes F et G du spectre. On lave soigneusement, sans séchage intermédiaire, jusqu'à élimination de tout sel soluble (opération qui réduit notablement la sensibilité de la préparation). Finalement on immerge durant cinq minutes dans la solution colorante, par exemple :

Eau	200 cent. cubes
Nitrite de sodium	6 grammes
Solution alcoolique de rhodamine au 1/200ᵉ	5 cent. cubes

Plaques et papiers photographiques préparés au moyen d'albumines végétales extraites des semences de céréales et solubles dans l'alcool. Dr JOLLES, LILIENFELD et Cie, à Vienne. — (Br. allemand, n° 95662, du 21 avril 1897)

Comme support de la couche sensible pour plaques ou papiers photographiques, on emploie des enduits d'albumines végétales, comme la fibrine, la mucédine, la gliadine ou autres analogues, extraites des céréales et solubles à l'alcool. Ces albumines sont employées isolément ou associées à d'autres produits. Elles fournissent des émulsions très sensibles et se conservant bien, ne gonflent pas dans les bains et évitent que le papier qui en a été enduit ne s'enroule sur lui-même au contact des bains.

Procédé pour produire et monter des photographies en relief. T. C. MARCEAU, à San Francisco (E. U.). — (Br. anglais, n° 20387. du 15 septembre 1896.)

Pour produire des photo-reliefs, on découpe dans une épreuve sur papier les portions qui doivent faire saillie et on les colle sur une plaque de verre en les repérant d'après une seconde épreuve disposée sous la plaque. La plaque ainsi préparée est disposée au fond d'un cadre où l'on coule du plâtre de Paris ou toute autre substance analogue. Après avoir enlevé le moule, on arrondit les angles des creux obtenus, approfondit les traits et retouche à la manière usuelle.

On emploie le creux ainsi obtenu pour repousser successivement chaque épreuve qu'on laisse séjourner sous pression jusqu'à siccité.

BREVETS DIVERS

Procédé pour teindre les bois en couleurs d'aniline. JUNGHANS frères, à Schramberg (Wurtemberg). — (Br. allemand, n° 93948, du 25 juin 1896.)

La teinture des bois, telle qu'on la pratique actuellement avec des solutions aqueuses ou alcooliques de couleurs artificielles, a l'inconvénient de ternir les surfaces déjà polies du bois et de nécessiter un nouveau polissage.

L'auteur emploie des colorants solubles dans les hydrocarbures, benzine, essence de térébenthine ou analogues, dits « couleurs solubles dans les graisses ». Il teint les bois avec les dissolutions hydrocarburées par immersion ou par application au pinceau, à la brosse, à l'éponge.

Masse plastique pour rouleaux d'imprimerie, contenant du borax et un corps gras. E. H. MEYN, à Berlin. — (Br. allemand, M., n° 13756. — 23 février 1897. — 20 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Voir le titre.

Description. — On fond au bain-marie, en agitant continuellement, des proportions convenables de gélatine, glycérine, borax, huile ou graisse d'os et huile de stéarine (acide oléïque ?). L'addition d'un corps gras et de borax à la pâte de gélatine glycérinée, depuis longtemps employée, offre, au dire de l'inventeur, de multiples avantages parmi lesquels le brevet cite : une meilleure durée à l'usage, l'absence de retrait et la surface unie et brillante que prend la composition après refonte.

Procédé de préparation de colle liquide. E. E. MARTENS, à Neustadt (Hesse). — (Br. anglais), n° 17370, du 6 août 1896.)

De la colle gélatine de première qualité est gonflée dans de l'eau, puis amenée à fusion par la chaleur ; on ajoute à la liqueur du salicylate de sodium, environ 10 °/₀ du poids de la gélatine, et de l'essence de girofles. La liqueur, convenablement diluée, est employée comme colle à froid.

Composition pour vernir ou enduire les métaux, la pierre ou le bois. J. M. PAEHLMANN, à Stockholm. — (Br. suédois, n° 8493, du 19 février. *Ch. Ztg.*)

On pulvérise finement et malaxe, au moulin à broyer les couleurs, les subtances suivantes :

Blanc de zinc	500 à 300 gr.
Spath fluor	100 à 250 »
Craie	175 à 400 »
Solution de silicate de soude d = 1,310	1 litre à 1 litre 500
Solution de silice (?) d = 1,008	0, » 300 à 0, » 500
Eau	0, » 300 à 0, » 600

Eventuellement, on ajoute encore à cet enduit, pour l'épaissir ou pour l'employer comme mastic :

Poudre d'amiante	40 à 60 gr.
Poudre d'écailles d'huitres	60 à 100 gr.

Préparation à base de savon de créoline pour détruire les pucerons, et, en général, les parasites des animaux ou des plantes. C. G. OEHMANN, à Staby. — (Br. suédois, n° 8424, du 6 juillet 1897, *ibid.*)

On prépare un extrait de tabac en décoctionnant 15 à 40 kilogrammes de feuilles de tabac séchées dans 120 kilogrammes d'eau. On dissout successivement dans cette décoction :

Savon	15 à 40 kil.
Créoline	7 à 20 »
Phénol brut	7 à 20 »
Naphtaline	7 à 15 »

Ces dernières substances se dissolvent ou s'émulsionnent dans le liquide, grâce au savon qu'il contient.

Procédé pour rendre adhésifs les vernis à l'huile ou vernis gras sur des enduits de ciment frais. E CRAMER, à Berlin. — (Br. allemand, n° 95442, du 19 janvier 1897.)

On sait que les vernis gras, vernis résineux, vernis à l'huile happent difficilement sur les enduits en ciment frais, et que les peintures sur ces surfaces s'écaillent au bout de peu de temps. On emploie différents procédés pour modifier les surfaces en ciment à vernir et leur permettre de prendre le vernis. On a proposé à cet effet une couche légère d'acide sulfurique, d'alun, de sulfate de zinc, etc. Le présent brevet préconise dans le même but une ou deux couches de bisulfite de chaux.

Procédé de préparation d'un colloïde au moyen de la pulpe de betterave, G. EICHELBAUM, à Kœnigsberg. — (Br. allemand, n° 96316, du 28 février 1897.)

L'acide métapectique insoluble des cossettes de betterave peut être transformé en acide arabique soluble par traitement de la pulpe épuisée à l'acide sulfureux. Au lieu de solutions d'acide sulfureux, on peut faire usage de solutions de bisulfites alcalins ou alcalino terreux. La solubilisation s'effectue à chaud, sous pression.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Le Congrès de l'association internationale pour la protection de la propriété industrielle.

LA QUESTION DES BREVETS

Par **M. R. Pfister.**

Les travaux du congrès qui s'est tenu à Londres, dans les premiers jours du mois de juillet, doivent intéresser vivement les lecteurs du *Moniteur*. C'est la réunion annuelle de l'Association internationale pour la protection de la propriété industrielle. En 1897, le Congrès avait siégé à Vienne ; cette année, la réunion de Londres rassemblait plus d'une centaine de membres accourus de toutes les parties de l'Europe.

L'Assemblée avait surtout à se prononcer sur différentes questions qui n'avaient pu être résolues l'année dernière, et qui empêchaient plusieurs états, surtout l'Allemagne, d'adhérer à l'Union internationale.

Le trait principal de la législation allemande sur les brevets est l'examen préalable. Dans les rapports et dans la discussion, cette institution a été vivement combattue par les groupes anglais et français. L'inventeur doit avoir le droit de s'exprimer à sa façon. Il s'est occupé longuement d'une question particulière, il a trouvé quelque chose d'absolument nouveau ; qui lui disputera le droit de définir son invention ? Il sera certainement plus compétent pour cela que l'employé d'un Patentamt quelconque, qui, si instruit soit-il, n'est pas forcément à la hauteur de sa tâche, puisqu'il s'agit précisément d'une chose nouvelle, qui n'existait pas avant.

Reste la question des inventeurs pauvres, qui ne savent pas préciser leur invention, et qui, pour des raisons d'économie, rédigent leur brevet sans l'aide de personnes compétentes. Leur nombre est légion. Un ministre français du commerce a dit un jour que la moitié des brevets français étaient rédigés de telle façon qu'il n'était pas possible de les publier tels qu'ils étaient pris.

Cette question est importante, et tout le monde a été d'accord que la libéralité de la loi française allait trop loin. La loi anglaise, qui prescrit un examen sommaire, répondrait mieux aux besoins. M. Imer-Schneider proposait, comme cela se pratique en Suisse, une recherche du bureau des brevets sur les antériorités. Le résultat de ces recherches serait communiqué à l'inventeur à titre officieux, et sans que celui-ci soit tenu de s'y conformer. Cette proposition, qui semblait trouver l'appui des groupes français et anglais, et qui, du reste, n'a pas été soumise au vote, compliquerait singulièrement les choses.

On reproche, en effet, à la loi allemande de nécessiter un travail formidable pour chaque demande de brevets, même les plus inutiles ; et l'on fait remarquer qu'en France, les brevets, abandonnés dès la troisième année, sont au nombre de 66 $^0/_0$, en sorte qu'il se fait de cette façon une sélection naturelle.

Cet argument est sans doute bon. Pourquoi exiger, par l'examen préalable, un travail très long et pénible, qui est, le plus souvent, parfaitement inutile. La proposition de M. Imer-Schneider ne changerait rien ; les idées du bureau des brevets ne seraient plus imposées à l'inventeur, mais le travail resterait à peu près le même

Pourquoi alors ne pas se borner à un examen qui aurait uniquement pour but de voir si la revendication correspond à la description, si cette dernière explique l'invention d'une façon suffisante et précise. Un tel examen serait une bonne école pour les inventeurs ; il rendrait service à ceux qui, par leur éducation ou par leurs occupations, ne sont point habitués à s'exprimer sans ambiguité.

Il est bien entendu que le groupe allemand n'a nullement songé à abandonner la pratique de son pays. Pour les allemands, le brevet signifie tout autre chose que pour les français et les anglais. Pour ces derniers, le brevet n'est qu'un « claim », une revendication d'un droit ; c'est aux tribunaux de décider si elle est fondée, et dans quelle mesure. En Allemagne, on aime à considérer un brevet comme un titre, comme une propriété garantie par l'État. Ceci s'exprime aussi dans les habitudes de l'industrie, et l'on a fait remarquer avec raison que la première question posée à l'inventeur qui veut vendre son invention est celle-ci :

Vous a-t-on accordé le brevet allemand ?

Nous ne pouvons que regretter cette importance exagérée attribuée au brevet allemand, qui ne constitue nullement, au profit de celui qui le possède, un titre incontestable et à l'abri de toute critique.

N'a-t-on pas vu, même ces derniers temps, des brevets allemands accordés pour des inventions dépourvues de toute nouveauté ? D'autre part, il est certain que beaucoup d'inventeurs qui ne sont pas accoutumés aux exigences du Patentamt fatigués par des objections sans fin, retirent leur demande sans la défendre sérieusement. C'est leur faute, sans doute ; mais, d'autre part, il est certain que beaucoup de brevets de mérite sont refusés parce que le Patentamt s'obstine à ne pas y reconnaître une invention. N'a-t-on pas été obligé, en Allemagne même, de créer, à côté des brevets destinés aux « grandes » inventions, des modèles d'utilité non soumis à l'examen préalable, pour les « petites » inventions ? Et déjà cet état de choses ne suffit plus, il est question d'étendre également l'examen préalable à ces modèles d'utilité Plaignons les fonctionnaires qui auront à s'occuper à trier ces « petites inventions ». Regrettons surtout le travail considérable perdu pour l'examen de toutes ces demandes, grandes ou petites, bonnes ou mauvaises.

Si l'on considère que ce ne sont que les brevets de valeur qui tentent la contrefaçon, et qui peuvent supporter les frais de poursuites judiciaires, il semble alors une fois de plus absolument inutile de préconiser la machinerie compliquée de l'examen préalable, quel qu'il soit, officiel ou officieux, celui de l'Allemagne ou celui de la Suisse.

Nous l'avons dit plus haut, aucune décision n'a été prise, on reviendra sur la question l'année prochaine.

Un autre point très important, qui se trouve dans la législation de quelques pays, a donné lieu à une vive discussion. Il s'agit de l'obligation d'exploiter l'invention, sous peine de déchéance, dans un délai déterminé qui, pour la France, est de deux ans. En France, on demande une exploitation effective, tandis que, en Belgique, en Autriche, etc., il ne s'agit que d'une simple formalité. Pourtant, les idées ont bien changé en France : il suffit de prouver qu'une licence ait été accordée, sans qu'une exploitation effective ait eu lieu. A la suite de la création de l'Union internationale, la France avait, du reste, déjà abandonné une clause importante, complément nécessaire de l'exploitation obligatoire : c'était la défense d'importation des objets brevetés.

Aujourd'hui, un breveté appartenant à l'une des nations de l'Union peut introduire son produit, sans que ses brevets en souffrent, dans n'importe quel Etat de l'Union.

Sur l'insistance du groupe allemand, et vu qu'il est impossible pour le moment de changer complètement la loi française, le Congrès a émis le vœu que le délai pour l'exploitation soit fixé à trois ans, et que des démarches sérieuses de la part du breveté suffisent pour le garantir de la déchéance.

Tout le monde était d'accord pour penser que l'exploitation obligatoire est ou une formalité sans but, ou alors une entrave sérieuse à l'industrie.

En l'adoucissant et en activant sa disparition finale, on a voulu faciliter l'entrée de l'Allemagne dans l'Union.

Mais ici surgit une question capitale, dont l'importance a été vite reconnue en Angleterre. Les pays de l'Europe occidentale, dont la législation en matière de brevets a toujours été empreinte de la plus grande libéralité, vont faire disparaître avec la suppression de l'exploitation obligatoire la seule disposition gênante pour l'inventeur étranger.

D'autre part, l'Allemagne ne paraît point disposée à abandonner son examen préalable. Admettons qu'au Patentamt il n'y ait point de parti pris en faveur des nationaux ; il est évident néanmoins que cet examen et les nombreuses démarches qui en résultent pèsent très lourdement sur les étrangers peu habitués à la pratique du Patentamt.

Enfin, il est établi que le chiffre des brevets accordés en Allemagne (5410 en 1896) est de beaucoup inférieur au nombre des brevets accordés en France ou en Angleterre (14105 accordés en 96 en Angleterre). Il est clair que ces 8695 inventions qui se trouvent monopolisées en Angleterre, mais qui sont dans le domaine public en Allemagne, produisent une grande inégalité en faveur de l'Allemagne.

Chaque fabricant allemand pourra s'en servir librement, tandis que l'industriel anglais ou français se voit les mains liées. Tout le monde sait que, dans le domaine de l'industrie chimique, l'Allemagne marche à la tête de toutes les nations; c'est donc elle qui profitera le plus de toutes les dispositions concernant la protection de la propriété industrielle. Ceci est inévitable ; mais les autres nations ont le droit d'empêcher que les concessions à l'avantage de l'Allemagne mettent leurs nationaux dans un état d'infériorité manifeste.

Cette idée a trouvé son expression dans un procès que M. Levinstein, l'industriel bien connu de Manchester, a intenté tout récemment aux Farbwerke Hoechst. Nous aurons peut-être l'occasion de revenir sur ce procès. L'idée de M. Levinstein, qui a derrière lui la chambre de commerce de Manchester, est que le breveté étranger doit être tenu d'accorder une licence à des nationaux sur des « bases convenables ». Ces « bases convenables » devraient être fixées pour chaque pays par une cour à désigner. Une proposition de M. Levinstein tendant à faire émettre un vœu dans ce sens n'a pas trouvé la sanction du Congrès.

C'est évidemment dans les « bases raisonnables » que se cache une difficulté insurmontable. Qui peut fixer la valeur d'une invention ? Une cour ? Mais la cour suprême elle-même serait encore plus embarrassée que des industriels.

Comme la solution proposée par M. Levinstein ne tourne pas la difficulté, il faudra en chercher une autre, car le danger est toujours là, et les intérêts de l'industrie en France et en Angleterre réclament une garantie.

Il devient évident que les industriels de France, et surtout les chimistes, s'intéressent davantage à ces questions, et imitent en ceci les industriels allemands qui étaient accourus en grand nombre à Londres. Nous avons une année devant nous pour étudier la chose. Espérons qu'à Zurich, l'année prochaine, nous serons prêts avec des propositions pratiques, exécutables, et qui donneront satisfaction à tous les intéressés.

Le Congrès de Londres s'est occupé encore de très intéressantes questions concernant les marques de fabriques, etc. Mais ce qui a été dit sur les brevets, et les quelques observations que cette discussion nous a suggérées ont pris toute la place que nous avions à notre disposition.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Photochromie des métaux, par Sturm, rep. par Good. — (Br. 269615. — 14 août 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de colorer les métaux par les phénomènes interférentiels au moyen de couches minces de produits recouvrant leur surface.

Description. — *Exemple* : Du cuivre bien décapé est trempé à 80°C. dans une solution contenant : hyposulfite de sodium, 300 parties ; solution saturée d'acétate de cuivre, 2 litres ; eau 5 litres. Suivant la température de la trempe on obtient des couleurs diverses. On peut remplacer l'acétate de cuivre par du sulfate. Durée de la trempe trente secondes ; 2° solution : hyposulfite de sodium 300 grammes, arséniate de sodium 1 gramme environ, solution saturée de sulfate de nickel 2 litres, eau 5 litres ; tremper le métal à une température de 80°C.

Procédé de préparation et de traitement chimique de tous métaux hormis le fer, par Compagnie métallurgique générale, à Bruxelles, rep. par de Mestral. — (Br. 269842. — 23 août 1897. 15 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de faciliter l'extraction complète des métaux contenus dans les minerais.

Description. — Le minerai broyé et éventuellement lavé est mélangé avec des quantités convenables de soufre, fer, sulfure de fer et sulfure alcalin. Lorsque le minerai est suffisamment pyriteux, on peut supprimer le sulfure de fer. Chauffer, à l'abri de l'air, jusqu'à fusion pâteuse, et projeter le mélange, autant que possible incandescent, dans l'eau pour le refroidir brusquement et le désagréger ; puis on précipite les sels dissous par un oxyde terreux, tel que la chaux.

Perfectionnements apportés à la fabrication d'alliages métalliques, par Tucker, Hughes et Société The Ferrico sodium Cie limited, rep. par Nauhardt. — (Br. 269947. — 26 août 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer au métal principal un composé ou des composés de métaux à allier mélangés à un agent de réduction.

Description. — *Exemple* : 100 p. d'oxyde de fer, 100 p. de carbonate de sodium, 44 p. de bois ; ajouter un liant, pour faire des briquettes, tel que 5 °/₀ de goudron.

Procédé d'argenture, dorure, cuivrage, nickelage de l'aluminium, par Weil et Lévy, 24, rue Saint-Lazare (Paris). — (Br. 269980. — 27 août 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Ajouter au bain des polyphénols, tannin, acide oxalique, tartrique, etc.

POUDRES. — MATIÈRES EXPLOSIVES

Nouvel explosif, par Street, rep. par Thirion. — (Br. 265298. — 29 mars 1897. — 1er juillet 1897.)

Objet du brevet. — Préparation d'explosifs à base de chlorate de potassium, de composés nitrés, d'amidon et d'huile de ricin.

Description. — 1° Chlorate de potassium 300 parties, dinitronaphtaline 22 parties, amidon 60, huile de ricin 20 ; 2° Chlorate 300, binitrobenzène 50, huile de ricin 40, amidon 40 ; 3° chlorate 300, acide picrique 60, huile de ricin 40, amidon 40. Dissoudre le nitrodérivé dans l'huile a une température d'environ 40°-60°C., puis ajouter l'amidon et finalement le chlorate.

Perfectionnements apportés aux explosifs, par Street, rep. par Thirion. — (Br. 267407. — 29 mai 1897. — 29 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner de soufre les huiles, pour donner des poudres plus vives.

Cert. d'add. du 24 août 1897. 11 décembre 1897. — (Br. 267407.)

Objet du brevet. — Même que ci-dessus.

Poudre de mine, par Fulöp et Lachowic, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 267599. — 5 juin 1897. — 8 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer une poudre de mine avec du crottin pulvérisé, du salpêtre, de la poudre à canon, du soufre.

Description. — 18 parties de crottin pulvérisé, 39 salpêtre, 23 poudre fine à canon, 10 soufre. Pour un trou d'un mètre de profondeur, on emploie 380 grammes, pour 2 mètres 780 grammes, 3 mètres 1,280 kil., 4 mètres 1,880 kil. et 6 mètres 2,580 kil.

Perfectionnements dans la fabrication des explosifs, par Maxim, rep. par Chassevent. — (Br. 267814. — 12 juin 1897. — 16 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à préparer un papier de cellulose trinitrée, à encoller ce papier, à le soumettre à la presse ; 2° à imprégner le papier d'une couche de pyroxyline ou fulmi-coton d'une variété soluble dans un solvant qui ne dissout pas la trinitro-cellulose ; 3° à imprégner de nitroglycérine ; 4° à superposer des couches de papier pyroxylé, à les réunir solidement, puis à appliquer une couche de matière moins explosive ou brûlant plus lentement que le corps principal du composé et à perforer d'une façon multiple le corps explosif. La colle contient du nitrate de baryum ou autre oxydant. Le papier peut contenir de l'urée ou autre composé.

Description. — *Exemple* : 36,250 gr. de trinitrocellulose à 13.3 d'azote avec 1,360 kil. de pyroxyle-gélatine à 12 % d'azote et soluble dans la nitroglycérine au-dessous de 38°C., 5,440 kil. de nitro-glycérine, 15,855 d'acétone anhydre, 450 grammes d'urée en solution méthylique. Travailler une heure le mélange dans un pétrin à une température de 50°C. ; puis passer entre des cylindres froids pour convertir en feuilles et de manière à ce qu'il ne reste que 15 à 20 % de dissolvant. On transforme ces feuilles en bandes perforées de trous multiples.

Nouvelle matière explosive dite « Oxyliquit », par Société dite Gesellschaft fur Lindès Eismaschinen, à Wiesbaden, rep. par Freydier-Dubreul.— (Br. 269740.— 17 août 1897.— 10 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Explosif formé d'un mélange d'oxygène liquide avec des substances combustibles telles que charbon de bois, pâte de bois, soufre, pétrole, etc.

Procédé de fabrication d'un article de feu d'artifice inoffensif à pluie de feu blanche, par Weiffenbach, rep. par Blétry. — (Br. 269936. — 25 août 1897. — 16 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Produit pour feu d'artifice composé principalement de limaille fine d'aluminium et de nitrate de baryum.

Description. — 12 parties de fine limaille d'aluminium, 12 parties de nitrate de baryum, 12 de nitrate de potassium, 2 de dextrine jaune, 2 de soufre, 5 de gomme arabique. Mélanger.

Perfectionnements aux explosifs, par Société dite Plodex limited, rep. par Assi et Genès. — (Br. 270463. — 14 septembre 1897. — 5 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de déchets de pommes de terre ou même de betteraves qu'on débarrasse des impuretés de manière à ne conserver que la cellulose.

Description. — On traite les déchets en question par un acide dilué chaud, pour enlever l'amidon, et l'on nitrifie à la manière ordinaire. On peut les mélanger auec divers sels ou autres produits capables de former un explosif.

CÉRAMIQUE. — VERRERIE

Procédé de décoration des produits céramiques par décalque sous leur couverte, par Flemming, rep. par Assi et Genès. — (Br. 267069. — 19 mai 1897. — 15 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la décoration des produits céramiques par décalque sous leur couverte et consistant à enduire d'abord la pièce dégourdie sans glaçure d'un mélange intime d'une solution alcoolique de gomme laque, de vernis et de colle liquide, puis à revêtir cette couche ainsi que l'image d'une solution de gomme arabique ou de dextrine dans des liquides aqueux, et enfin à appliquer la couverte.

Procédé de fabrication d'émaux agglutinants, par Société dite la Granitine, à Bruxelles, rep. par Thirion. — (Br. 268166. — 24 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Fabrication d'une sorte d'aggloméré avec du silicate de soude, du chlorure de magnésium, du sulfate d'aluminium et de la magnésite, qu'on additionne de ciment et de sable.

Description. — On prépare, en premier lieu, un liquide se composant d'eau pure et de silicate de sodium, d'une densité d'environ 1° à 2°B. Dans ce liquide on dissout du chlorure de magnésium jusqu'à 31° 32°B. Finalement, on ajoute à cette solution du sulfate d'alumine jusqu'à ce que la densité soit égale à 32°-33°B. environ. Au liquide ainsi préparé on ajoute alors, pour une proportion de 55 % de liqueur, 45 % de magnésite calcinée, pour constituer le ciment avec lequel on peut mélanger à volonté toutes matières à agglutiner suivant les divers produits à fabriquer. En mélangeant par exemple à 30 % de ce ciment 70 % de sable, on obtient une pâte donnant les plus beaux produits en fait de plaques de revêtement, carrelages, etc.

PHOTOGRAPHIE

Procédé pour rendre incombustibles les pellicules et les bandes pelliculaires photographiques et les produits en celluloïd, en général, par Agonowski, rep. par Blétry. — (Br. 267933. — 16 juin 1897. — 20 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de silicate de potasse et de glycérine, glucose, etc., pour recouvrir les pellicules photographiques, les bandes de projection et autres produits en celluloïd et les rendre incombustibles.

Nouvelles plaques ou pellicules sensibles ainsi que le mode de les produire, et de développer, fixer et virer les épreuves, par Porter, professeur des arts au Collège d'Eton, Comté de Bucks (Angleterre), rep. par Chassevent. — (Br. 267996. — 18 juin 1897. — 21 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer une plaque ou une pellicule enduite de gélatine ou autre substance convenable dans une solution de citrate d'ammonium ferrique ou autre sel ferrique, et à enlever aussitôt l'excès de la solution par un lavage rapide dans l'eau distillée. Ces plaques sont ensuite plongées pour le développement dans une solution de ferricyanure de potassium, puis l'image est fixée par un lavage à l'acide chlorhydrique suivi d'un lavage dans l'eau et finalement dans un bain de virage composé d'ammoniaque liquide très faible ou autre hydrate alcalin.

Procédé pour produire des photographies en or, argent ou autres métaux sur des surfaces polies ou autres, par Société Metallic Photo Printing Syndicate limited à Londres. — (Br. 269075. — 26 juillet 1897. — 23 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la production de photographies métallisées en saupoudrant la plaque de poudre métallique.

Description. — Nettoyage complet des plaques de verre un peu plus grandes que l'image à reproduire ; puis recouvrir du mélange suivant : Albumine 14 grammes, glycérine 40 gouttes, dextrine 7 grammes, miel ou sirop d'or Lytes 7 grammes, bichromate de potassium 5 grammes, eau 225 grammes.

On sèche à la lampe à alcool et expose ensuite sous un négatif une à trois minutes au soleil, dix à vingt minutes à l'ombre. On développe de la façon suivante. De la poudre d'or ou d'argent finement broyée à la molette est projetée à l'ombre sur la plaque, puis on recouvre de collodion non ioduré de Mawson. Lorsque cette couche est fixée, on met dans l'eau propre : la pellicule flottera librement au-dessus du verre, si on l'a détachée sur les bords. On transporte la pellicule sur un panneau ou autre surface sur laquelle on veut la fixer, recouverte de gélatine ou de collodion ; quand elle est fixée, on met le panneau dans l'eau en dessous de l'image réglée en position au moyen d'une petite brosse en poils de chameaux. On enlève alors, après réglage, le panneau hors de l'eau, et on fait sécher. Les bords peuvent être arrangés en nettoyant avec le mélange suivant : éther 1,5 p., alcool 1 partie.

Procédé de transformation directe d'un cliché photographique, calcographique ou autographique pelliculaire, en reliefs photoplastiques, par Sckutowicz, à Guise (Aisne). — (Br. 270022. — 2 septembre 1897. — 20 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à plonger le cliché photographique dans un bain acide de chlorure mercurique.

Description. — Le bain est composé d'eau 1000 parties, chlorure mercurique 150 grammes (?), acide chlorhydrique 10 centimètres cubes.

Procédé de fabrication de plaques à graver le verre, par Lœhler, fabricant, et Muller, xylographe, à Manheim, rep. par Boromé et Julien. — (Br. 270326. — 8 septembre 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Une plaque recouverte d'iodure d'argent et collodionnée est régulièrement éclairée, puis ensuite traitée avec une solution contenant du fer, finalement blanchie avec une solution de sublimé, et éventuellement recouverte d'une dissolution d'ammoniaque dans le but de faire servir la plaque à la copie.

Description.— La solution iodurée est composée avec : fulmi-coton 2 parties, alcool 135 parties, éther 115 parties, iodure de cadmium 3,5 p., bromure de cadmium 1 partie, iodure d'ammonium 3 parties. On met la plaque imprégnée de cette solution dans une solution de nitrate d'argent 1 partie, eau 15 à 20 parties, acide nitrique 8 à 12 gouttes par litre de solution ; puis, on expose à la lumière. On met dans une solution de sulfate de fer additionnée d'acide sulfurique pendant quelque temps, puis on lave et on passe dans une solution saturée de bichlorure de mercure. On met une couche d'albumine et de gomme, on reporte le dessin, non à l'envers, sur les plaques, et l'on grave avec une pointe.

ÉCLAIRAGE. — CHAUFFAGE. — ALLUMETTES

Perfectionnement dans la fabrication des briquettes de pétrole, par Hansen Fires Syndicate limited, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 266667. — 5 mai 1897. — 28 août 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire des briquettes de pétrole par le procédé connu, c'est-à-dire par l'emploi d'un savon mélangé à des substances inertes combustibles.

Description. — Pétrole 75 à 85 °/₀ en poids, 4 à 3 °/₀ de soude, 13,8 °/₀ de térébenthine, 1/2 à 1/5 °/₀ d'huile de coco. Faire un savon avec l'huile et la soude à 38°B., fondre la térébenthine et la résine, ajouter au savon et chauffer à 105°C., puis on verse le restant d'alcali, on agite, on maintient à 100°C. jusqu'à épaississement, et on sèche à 105°C. pendant une heure environ.

Nouveau combustible et son procédé de fabrication, par Ankiewicz, à Kattowicz (Haute-Silésie, Allemagne), rep. par Thirion. — (Br. 267187. — 22 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Combustible composé de naphte brut, de chaux, résine, et d'un agglomérant de sciure de bois, de tourbe ou autres.

Manchons pour lumière à incandescence par le gaz, par Brachfeld, rep. par Matray. — (Br. 267394. — 29 mai 1897. — 29 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Liquide d'imprégnation de manchons composé de nitrate de thorium, titane, thallium, iridium, aluminium, scandium et chrome dissous dans l'eau. (En somme tous les métaux).

Procédé pour rendre souples les tissus incinérés, par de Bal, à Bruxelles, rep. par Blétry. — (Br. 267697. — 9 juin 1897. — 12 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé s'appliquant surtout aux manchons pour éclairage par l'incandescence.

Description. — Préparer une solution de caoutchouc avec éther ou benzine rectifiée à 0,650 dans la proportion de 150 grammes par litre ; 2° une solution de 300 grammes de résine dans l'éther. Mélanger 2/3 de la première solution et 1/3 de la seconde pour obtenir une densité de 0,750, y plonger les tissus qui, après quarante-huit heures de séchage, sont suffisamment résistants.

Corps éclairant pour l'éclairage à l'incandescence par le gaz, par Kieselwatter, rep. par Chassevent. — (Br. 268299. — 29 juin 1897. — 30 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à amener à fusion les oxydes applicables à la fabrication des corps éclairants, y compris la silice, avec une certaine proportion de potasse ou de soude caustique. On obtient ainsi un corps vitreux qui se dissout dans l'eau. Après la dissolution dans l'eau de la substance vitreuse obtenue, qui renferme la matière éclairante en proportions convenables, on fait macérer dans la dissolution alcaline aqueuse obtenue des tissus organiques appropriés. On traite ensuite les tissus ainsi préparés avec un acide additionné d'un réactif qui précipite à l'état insoluble les principes éclairants. Par exemple, on peut traiter une solution alcaline de calcaire et de verre soluble avec de l'acide sulfurique dilué, seul ou mélangé d'acide oxalique et d'acide chlorhydrique. Dans les deux cas, l'oxyde de calcium des combinaisons qui ne sont solubles ni dans l'eau ni dans l'excès d'acide se dépose et s'incorpore dans les tissus. On lave à l'eau.

Procédé pour rendre inoffensif le soufre contenu dans la houille et le lignite employés au chauffage tout en augmentant le pouvoir calorifique, par Pollacseck, rep. par Assi et Genès. — (Br. 268756. — 15 juillet 1897. — 15 novembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à pulvériser un lait de chaux sur les gaz de combustion de la houille.

Procédé d'accroissement du degré de combustibilité des cokes, par Dufrasne, rep. par Casalonga. — (Br. 269415. — 7 août 1897. — 2 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper la houille dans une solution de carbonate de sodium à 0,25-4 %.

Cert. d'add. du 21 septembre 1897. 10 janvier 1898. — (Br. 269415.)

Objet du brevet. — Addition de carbonate de soude sec au lieu d'une solution.

Cert. d'add. du 19 octobre 1897. 5 février 1898. — (Br. 269415.)

Objet du brevet. — Addition de 1 % de sel marin au carbonate.

Nouveau procédé de préparation de corps lumineux pour lumière à incandescence, par Zanetti, professeur de chimie à l'Université de Bologne (Italie), rep. par Blétry. — (Br. 269460. — 9 août 1897. — 3 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner de la pâte à papier de sels insolubles des terres rares, mouler en feuilles, perforer ces feuilles, qui sont coupées de manière à former des tubes cylindriques ou coniques en soudant les bords par une solution de gomme avec addition de phosphate de chaux ou de magnésie et d'acide borique ou autre mélange vitrifiable à la chaleur, et chauffer sur une forte flamme de manière à obtenir une carcasse.

Procédé pour substituer complètement l'emploi du phosphore dans la fabrication des allumettes, par Graveri, Dr ès-sciences chimiques et pharmaceutiques, à Buenos-Ayres (Rép. Argentine), rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 269556. — 12 août 1897. — 6 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'allumettes sans phosphore.

Description. — Acide persulfocyanique 2 parties, persulfocyanogène 4 parties, nitronaphtaline 2 parties, xanthate de potassium 1 partie, charbon de bois 1 partie, chlorate de potassium 20 parties, peroxyde de plomb 50 parties, trisulfure d'antimoine 10 parties, colle forte 10 parties. (Si ces allumettes présentent l'avantage, au point de vue de la fabrication, d'éviter l'emploi du phosphore, elles offrent l'inconvénient peut-être plus grave de substituer au maniement du phosphore celui du plomb et de l'antimoine. On remplace le phosphorisme, qui a une action purement individuelle et locale, par le saturnisme dont les conséquences sont autrement plus graves, puisqu'il produit des paralysies incurables, de l'atrophie rénale, des troubles cérébraux graves, de l'impuissance et, en outre, influe sur l'hérédité).

Système de four destiné à la fabrication du carbure de calcium, par Savoye et du Puigaudeau, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 269604. — 13 août 1897. — 8 décembre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le four avec un mélange d'acétylène et d'oxygène. Le four destiné à ce procédé est formé de surfaces revêtues d'un ciment formé de carbure de calcium granulé, de magnésie pulvérisée et de borax en poudre. La température atteint 4000°, au minimum 3600°C. La matière première peut être additionnée de bioxyde de manganèse pour dépenser le moins possible de calorique.

Nouveau procédé pour la fabrication de manchons pour becs à incandescence, par Harrisson, rep. par Thirion. — (Br. 270568. — 21 septembre 1897. — 10 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les fils destinés à la fabrication du manchon dans une série de solutions de métaux rares.

Description. — Les fils sont plongés pendant quelques minutes dans la solution suivante : Thorium 2 %, tungstène 6 %. On les transforme en manchons et on les plonge une première fois dans une solution à 6 % de zirconium, 5 % de molybdène, 6 % de tungstène. On sèche et on retrempe dans une solution à 1 % de chrome, 4 % de magnésium. On consume et trempe dans de l'eau pure bouillie avec un peu de farine et de graisse ; pour pouvoir les transporter, on les collodionne en passant dans une solution de collodion, alcool camphré, huile, colophane, etc.

Four électrique système Albert Petersson, par Société des carbures métalliques, rep. par de Mestral. — (Br. 270651. — 16 septembre 1897. — 6 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Four dans lequel la réaction est produite par le contact du mélange de charbon et de chaux avec un bain de carbure maintenu liquide par la résistance qu'il oppose au passage du courant de forte intensité. La disposition des électrodes consiste en barres ou plaques placées horizontalement dans le fond du bain ou légèrement inclinées de façon qu'elles soient en permanence recouvertes par celui-ci. L'une des électrodes est fixe et l'autre est mobile. Électrodes en fer recouvertes de charbon.

Perfectionnement apporté à la fabrication des allumettes, par Hartlaub, à Rotterdam, Van der Graff et Everard Keunen, à Eindhoven, rep. par de Mestral. — (Br. 270731. — 24 septembre 1897. — 13 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les brins en masse de 15 à 20000 dans une pâte d'amorce dont est imprégnée une plaque de feutre ou autre, puis à les paraffiner.

Description. — La pâte d'amorce est composée de 70 à 75 parties de chlorate de soude, 6 parties de sulfate de cuivre, 6-10 parties de gomme, 6 de gomme adragante et eau 100 parties. On passe en bain de paraffine composé de 5 parties d'huile de lin, 15 à 20 parties de térébenthine et autant de résine dammar. On verse ce mélange dans 100 parties de paraffine fondue.

Procédé pour fabriquer des matières incandescibles (?) par Wœlker, à New-Jersey (État de Jersey-Amérique), rep. par Merville. — (Br. 270808. — 28 septembre 1897. — 15 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer un mélange de nitrate de magnésium et de calcium par la chaleur, puis à fondre (?) Ce mélange est réduit en poudre pour faire des filaments.

Perfectionnement dans les matières et manchons incandescibles (?) **et aux procédés pour les faire,** par Wœlker, rep. par Merville. — (Br. 270809. — 28 septembre 1897. — 15 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant tremper le fil nettoyé et tricoté en tube dans une solution à 25 °/₀ de nitrate de thorium, à décomposer par la chaleur, puis à tremper dans une solution alcoolique des nitrates combinés de calcium et de magnésium faite avec 30 parties d'alcool et 1 partie de nitrate ; puis on brûle de nouveau au Bunsen.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Nouvelle composition pour pavage, dallage et isolement dite : « Pavimentum Browne », par Browne. — (Br. 267295 — 25 mai 1897. — 23 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Composition formée de bitume, sciure de bois, poudre de liège.

Description. — Bitume 30 kilogrammes, sciure 3 kilogrammes, poudre de liège 3 kilogrammes; 2° bitume 20 kilogrammes, granulé de liège 8, sciure de bois 4.

DÉSINCRUSTANTS. — IGNIFUGES

Procédé pour rendre le bois incombustible, par Fox, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 268179. — 25 juin 1897. — 26 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer le bois dans une chambre close, à le soumettre à l'action de la vapeur admise à travers un liquide destiné à lui donner une température convenable et à l'empêcher de cuire la sève dans les pores du bois, puis à créer le vide dans la dite chambre et introduire à l'état de vapeur ou de solution une substance réfractaire au feu formée de phosphate et de sulfate d'ammoniaque, le sulfate étant en excès sur le phosphate. La matière réfractaire est admise sous pression à une température égale à celle du bois en traitement. Finalement on enlève le bois de la chambre et on le sèche.

Désincrustant pour chaudières, par Alfieri et fils, à Naples (Italie), rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 267748. — 10 juin 1897. — 15 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Emploi de sels de soude, ammoniacaux, nitrates alcalins, sels de baryum, fécule, charbon animal ou végétal, pulvérisés, feuilles tanniques, substances sucrées, etc., etc.

Désincrustant pour chaudières à vapeur et à eau froide, par Bouteille, Delmas et Fourès, à Carmaux (Tarn). — (Br. 268114. — 25 juin 1897. — 25 octobre 1897.)

Objet du brevet. — Emploi de la poudre et de la décoction de genêt ou genestrelle.

Fabrication d'une masse isolante et réfractaire, par Jablonski, à Varsovie, rep. par Matray. — (Br. 267193. — 22 mai 1897. — 20 septembre 1897.)

Objet du brevet. — Fabrication d'une masse isolante constituée par du graphite, de l'argile, etc.

Description. — On mélange 20 parties de graphite pulvérisé, 50 parties de barosélénite, 26 parties d'argile, 280 parties de verre soluble, 2 parties de vernis à l'alcool.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication de l'adénine et des adénines alcoylées, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 271118. — 8 octobre 1897. — 25 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de l'adénine par l'acide urique. L'adénine est une aminopurine (6).

```
     //Az — C — AzH² (6)
    //      ||
   //       ||      /H
HC<         C — Az<
   \        |       \CH
    \       |       //
     \Az == C — Az//
```

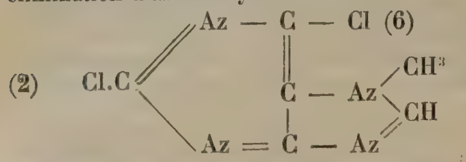
On obtient l'adénine par réduction de l'amino (6) dichloropurine (2 : 8) tirée de la trichloropurine (2 : 6 : 8) d'après le brevet (13 août 1897).

Description. — Introduire l'amine (6) de la chloro (2 : 8) purine en poudre dans dix fois son poids d'acide iodhydrique de poids spécifique 1,96 et ajouter une quantité suffisante d'iodure de phosphonium en poudre ; on agite ce mélange pendant plusieurs heures en le laissant à la température de la chambre. Sans qu'il y ait dissolution, l'adénine se prend en masse sous forme d'iodhydrate. On fait bouillir jusqu'à solution limpide. L'iodhydrate se précipite à froid ; on en précipite la base par l'ammoniaque. On purifie dans l'eau bouillante. On obtient de même les adénines alcoylées.

Procédé de fabrication de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine et des hypoxanthines méthylées, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 271119. — 8 octobre 1897. — 25 janvier 1898.)

Objet du brevet — L'hétéroxanthine est de la monométhylxanthine. On la prépare en traitant la théobromine par l'oxychlorure de phosphore qui donne la méthyldichloropurine, laquelle, traitée par un acide minéral, fournit l'hétéroxanthine. La paraxanthine ou diméthyl (1 : 7) dioxy (2 : 6) purine s'obtient par transformation de la méthyldichloropurine ci-dessus en méthyloxychloropurine qui, chauffée avec les alcalis dilués, puis méthylée, est enfin chauffée avec des acides minéraux. La méthylhypoxanthine et la diméthylhypoxanthine (1 : 7) se préparent par réduction et méthylation de la méthyle (7) oxy 6) chloro (2) purine.

La théobromine traitée par l'oxychlorure de phosphore donne la méthyl (7) dichloro (2 : 6) purine par élimination d'un méthyle.



Les atomes de chlore de la méthyl (7), dichloro (2 : 6) purine sont très mobiles; on les remplace par un oxyhydryle. Il se produit les réactions suivantes : 1° La méthyl dichloropurine chauffée avec l'acide chlorhydrique perd ses deux atomes de chlore et donne l'hétéroxanthine. 2° Traitée par les alcalis, elle ne perd qu'un atome de chlore et donne la méthyl (7) oxy (6) chloro (2) purine. 3° La méthyl (7) oxy (6) chloro (2) purine perd facilement l'hydrogène du groupe imidé que l'on remplace par un résidu alcoolique, ce qui donne la diméthyl (1 : 7) oxy (6) chloro (2) purine. 4° Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, la diméthylpurine ci-dessus perd son chlore et donne la paraxanthine. 5° La méthyl (7) oxy (6) chloro (2) purine, réduite par l'acide iodhydrique, donne la méthyl (7) hypoxanthine.

Description. — Chauffer dans un autoclave trois heures à 140°C., 10 parties de théobromine avec 100 parties d'oxychlorure de phosphore en agitant continuellement la masse. Distiller dans le vide la solution limpide faiblement colorée en brun pour éliminer l'oxychlorure en excès. Verser le résidu amorphe dans 150 parties d'eau froide. La masse cristallise peu à peu, surtout si l'on refroidit avec de la glace. On lave avec des alcalis froids très dilués pour enlever les principes solubles, et l'on fait cristalliser.

Point de fusion 196°-197°. Soluble dans 70 parties d'eau bouillante et 30 parties d'alcool bouillant.

Hétéroxanthine. — On chauffe pendant trois heures à 120°-125°C, sous pression, 1 partie de méthyl (7) dichloro (2 : 6) purine, obtenue d'après le procédé ci-dessus, avec 2 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,19. On concentre et on obtient l'hétéroxanthine. On purifie par un passage en sel de soude. L'hétéroxanthine n'a pas une fusion constante ; elle fait pâte à 360°C., fond vers 380°C. en brunissant ; elle est soluble dans 142 parties d'eau.

Paraxanthine. — On traite 10 gr. de méthyl (7) dichloro (2 : 6) purine pulvérisée finement avec 100 centimètres cubes d'eau bouillante et de la soude en proportion calculée pour deux molécules. La solution devient très limpide. La réaction est terminée ; on sursature par l'acide acétique la solution refroidie, et la méthylchloroxypurine se précipite. On épuise par 150 parties d'eau bouillante, on filtre et refroidit. La méthyl (7) chloro (2) oxy (6) purine se colore vers 350°C. et se décompose ; elle se dissout dans 150 parties d'eau bouillante et 250 parties d'alcool bouillant. La diméthyl (1 : 7) chloro (2) oxy (6) purine se prépare en traitant 5 parties de méthylchlorooxypurine par 30 parties en volume de liqueur normale de potasse. On ajoute 5 parties d'iodure de méthyle, on chauffe en vase clos à 80°-90°C. en agitant ; la méthylation est terminée après 3/4 d'heure. On sépare par refroidissement, et fait recristalliser dans l'eau. Fusion 270°C., soluble dans 50 parties d'eau bouillante, insoluble dans les alcalis dilués, soluble dans l'acide chlorhydrique.

On transforme le produit précédent en paraxanthine en chauffant deux à trois heures en vase clos à 125°-130°C. la diméthylchlorooxypurine avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique concentré à 1,19 de densité. On évapore à siccité. On purifie en transformant en sel sodique et en précipitant par un acide. Ce corps fond vers 295°-296°C. et est soluble dans 24 parties d'eau bouillante.

La *méthyl* (7) *hypoxanthine* se prépare en versant sur 1 partie de méthyl (7) oxy (6) chloro (2) purine 8 parties en poids d'acide iodhydrique de poids spécifique 1,96. On chauffe à 60°C.-70°C. avec de l'iodure de phosphonium, on évapore la liqueur et on obtient l'iodhydrate de la base. On le décompose à l'ébullition en liqueur aqueuse avec du carbonate de plomb. On filtre, on élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore à sec. La méthylhypoxanthine fond vers 353°, mais ce point de fusion n'est pas constant, elle est très soluble dans l'eau. Elle précipite en blanc par le nitrate d'argent; le précipité, traité par l'acide nitrique dilué chaud, donne une poudre cristalline blanche.

La diméthyl (1 : 7) hypoxanthine se prépare en chauffant en vase clos pendant trois heures à 75°-80°C., 2 parties de méthyl (7) hypoxanthine avec 20 parties d'eau, 20 parties d'alcool méthylique, 2 parties d'iodure de méthyle et de méthylate de sodium calculé pour une molécule. On concentre et laisse refroidir, on a une combinaison iodosodique qui cristallise en aiguilles. La base devient pâteuse vers 343°, fond sans se décomposer à 347° et distille sans décomposition.

Fabrication des oxypurines et de leurs dérivés alcoylés en partant de la trichloropurine, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 271156. — 9 octobre 1897. — 25 janvier 1898.)

Objet du brevet. — La trichloropurine non méthylée joue le rôle d'un acide fort, et forme des sels alcalins stables ; il en résulte que la capacité de cohésion des trois atomes de chlore est modifiée de telle sorte, qu'en chauffant avec un alcali, ce n'est pas l'atome de chlore de la position (8), mais bien celui situé en (6) qui est séparé le premier, et qui est remplacé par de l'oxygène. En employant un alcali, à la température du laboratoire, la trichloropurine donne, en solution alcoolique, l'éthoxy (6) dichloro (2 : 8) purine.

Az = $C.OC^2H^5$ (6)
(2) Cl.C   C — AzH   CCl (8)
Az — C — Az

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, ce corps perd le groupe éthylique et se transforme en oxy (6) dichloro (2 : 8) purine, à l'aide de laquelle on peut obtenir par réduction une oxy (6) purine *identique à l'hypoxanthine naturelle.* On peut arriver au même résultat avec l'acide iodhydrique. En chauffant à une température plus élevée avec de la soude alcoolique ou un autre alcali, on obtient une diéthoxypurine (2,6) chlorée en (8). Ce dernier corps, traité par l'acide chlorhydrique, perd ses deux groupes éthyle, et

donne la dioxy (2 : 6) chloro (8) purine qui, réduite, donne la dioxypurine identique à la xanthine naturelle. Un procédé analogue donne les hypoxanthines et xanthines alcoylées ; il consiste à alcoyler les composés chlorés comme corps intermédiaires, et à les réduire seulement après. Ainsi, en traitant par les alcalis aqueux l'oxy (6) dichloro (2 : 8), puis, par un iodure alcoylé, on a la diméthyle (1 : 7) oxy (6) dichloro (2 : 8) purine, qui, réduite par l'acide iodhydrique, donne la diméthylhypoxanthine. En partant de la dioxy (2 : 6) chloro (8) purine, on obtient par méthylation en solution alcaline la chlorocaféïne transformable en caféïne.

Ethoxy (6) *dichloro* (2 : 8) *et diéthoxychloropurine.* — Verser dans une solution de 1.2 p. de sodium dans 24 parties d'alcool, refroidie à la température ordinaire, une solution brusquement refroidie de 4 parties de trichloropurine sèche dans 16 parties d'alcool, qui, en général, dépose des cristaux. La température s'élève à 30°C. et le liquide se trouble promptement par précipitation de chlorure de sodium. Laisser trois heures, ajouter de l'eau, sursaturer faiblement avec de l'acide acétique, chasser l'alcool. On obtient ainsi l'éthoxydichloropurine qu'on fait recristalliser dans le pétrole. Ce corps devient pâteux vers 190°C., fond à 200°C. avec décomposition. Difficilement soluble dans l'eau bouillante, il est facilement soluble dans l'alcool bouillant et l'acétone. Le dérivé méthoxylé fond vers 225°C. Chauffé avec de l'éthylate de sodium, l'éthoxydichloropurine donne la diéthoxychloropurine que l'on peut préparer directement avec la trichloropurine en chauffant à 500°C. pendant trois heures cette dernière avec l'éthylate de sodium en excès. La diéthoxychloropurine fond peu nettement à 205°C., est soluble dans mille fois son poids d'eau, facilement dans les alcalis et l'alcool bouillant, mais peu dans la benzine. Chauffée en poudre pendant une demi-heure au bain-marie avec cinq fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, l'éthoxydichloropurine donne l'oxydichloropurine. Cette dernière, en poudre, chauffée avec dix fois son poids d'acide iodhydrique à 1,96 de densité et un peu d'iodure de phosphonium ou du phosphore jaune, maintenue d'abord pendant une heure à la température ordinaire, puis au bain-marie jusqu'à décoloration, donne l'iodhydrate d'hypoxanthine. Si l'oxydichloropurine (1 partie) est traitée par une solution de potasse normale, en quantité calculée pour deux molécules, en présence de 1,5 p. d'iodure de méthyle, en vase clos à la température de 80°C. pendant deux heures, en agitant, on obtient la diméthylchloropurine fusible vers 245-255°. En agitant avec dix fois son poids d'acide iodhydrique à 1,96 et de l'iodure de phosphorium en excès à la température ordinaire, on obtient la diméthylhypoxanthine. La diéthoxypurine chlorée est transformée en xanthine en la traitant par dix fois son poids d'acide iodhydrique à 1,96. La réduction est immédiate, on la termine par addition d'iodure de phosphonium ou de phosphore jaune ; elle se produit en une heure environ à la température ordinaire. En chauffant la chloréthoxypurine pulvérisée avec cinq fois son poids d'acide chlorhydrique à 1,19, il y a d'abord solution, puis précipitation de la chloro (8) dioxy (2 : 6) purine (chloroxanthine) qui est peu soluble. On transforme cette dernière en chlorocaféïne en dissolvant 2 parties dans une liqueur normale de potasse, telle que la base corresponde à trois molécules ; on agite le liquide pendant deux heures à 80°C, avec 8 parties d'iodure de méthyle en vase clos. La chlorocaféïne se dépose en majeure partie, en fines aiguilles, pendant l'opération.

Nouveau produit chimique le « Sulfoléonate », par Coillat, fabricant de produits chimiques, à Roanne (Loire). — (Br. 271170. — 11 octobre 1897. — 25 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Traitement de l'huile d'oléine par l'acide sulfurique et transformation en sels. (Est-ce que les sulfoléates ne sont pas connus et employés ?)

Procédé de production d'un nouveau produit aggloméré dénommé « Caséite », par de Marcillat et Séjournet. — (Br. 271256. — 12 octobre 1897. — 27 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Dissolution de caséïne dans les carbonates alcalins, et addition de matières inertes telles que cuir, déchets de corne pétris, pâte à papier, etc.

Procédé pour produire le phénol en poudre par l'emploi de l'anhydride borique, par Dr Luze, rep. par Blétry. — (Br. 271280. — 13 octobre 1897. — 28 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de l'anhydride borique à du phénol. L'anhydride borique est l'acide borique ayant perdu son eau de constitution. On chauffe le phénol avec l'acide borique.

Cert. d'add. du 3 novembre 1897, 16 février 1898. — (Br. 271280.)

Objet du brevet. — Substitution d'autres anhydrides ou de sels anhydes à l'acide borique.

Procédé industriel pour la neutralisation économique des lessives glycérineuses de savonnerie, par Hennebutte, rep. par Mardelet. — (Br. 271283. — 13 octobre 1897. — 28 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Traitement des lessives glycérineuses par le sulfate de calcium pour précipiter la chaux, et décoloration par un sel de zinc.

Description. — On ajoute du sulfate de calcium aux lessives dans la proportion de 100 à 200 kilogrammes par mètre cube. Puis on acidifie par de l'acide sulfurique pour précipiter le carbonate de chaux qui reste en solution, enfin on décolore et précipite les matières organiques par 3/1000 de sulfate ou d'hydrate de zinc. On précipite par le carbonate de sodium la chaux, enfin on élimine les dernières traces de celle-ci par l'acide oxalique.

Procédé perfectionné d'épuration des eaux séléniteuses et autres eaux impures, par Loiseau, 17, rue Saint-Roch (Paris). — (Br. 271305. — 14 octobre 1897. — 28 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que le carbonate de chaux cristallisé, hydraté, obtenu en carbonatant à basse température de la chaux au sein de l'eau, précipite le sulfate de chaux et certains sels organiques de chaux, au moment où il se déshydrate.

Nouveau procédé de préparation du graphite, par Bergmann, rep. par Danzer. — (Br. 271362. — 16 octobre 1897. — 1er février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'acétylène ou son générateur, le carbure de calcium ou autre, avec un oxydant.

Description. — On chauffe à 150°C. en vase clos sous cinq atmosphères de pression, l'acétylène avec de l'eau oxygénée.

Masse transparente incombustible susceptible d'être coulée en moules, par Cottelet, à Bruxelles. — (Br. 271506. — 20 octobre 1897. — 3 février 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'une matière transparente à base de colle forte, de carbonate de chaux, d'alun, glycérine et huile de lin.

Description. — Ramollir 1 kilogramme de colle forte pendant vingt-quatre heures dans 1,5 kil. d'eau froide, délayer du carbonate de chaux ou du plâtre ou les deux (150 grammes) dans 400 grammes d'eau chaude; dissoudre : alun de chrome ou alun (10 à 20 grammes), sel ammoniac (10 grammes), couleur d'aniline (3 à 5 grammes) chacun dans 30 grammes d'eau (?) On mélange ensuite le tout, on ajoute 5 à 30 grammes de glycérine, 25 grammes d'huile de lin et 10 à 25 grammes d'alcool à 90°; on passe au tamis de soie, on chauffe à l'ébullition en agitant, puis on laisse refroidir et on moule.

Procédé pour débarrasser les végétaux de leur acide oxalique ou pour en diminuer la teneur, par Wüstenhagen, rep. par Gudmann. — (Br. 271557. — 20 octobre 1897. — 7 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire subir au produit une torréfaction ou un chauffage rapide. (Ce procédé ne nous paraît guère applicable à l'oseille. C'est peut-être à la rhubarbe que l'auteur l'applique).

Nouveau procédé de fabrication du sulfate de cuivre, par Pellet, chimiste, et Raynaud, chimiste, à Pusignon (Isère), 18, rue Custine (Paris). — (Br. 271949. — 6 novembre 1897. — 17 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à électrolyser une solution de sulfate de sodium avec des anodes en cuivre pour précipiter de l'oxyde de cuivre que l'on dissout ensuite dans l'acide sulfurique.

Moyen pratique d'application des oxydants alcalins au blanchiment du linge et autres effets, par Frentz chimiste, à Lœcken (Belgique), rep. par Assi et Genès. — (Br. 271969. — 6 novembre 1897. — 17 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une lessive solide destinée au blanchiment, à base de peroxyde de sodium.

Description. — On mélange : peroxyde de sodium 2 kilogrammes, carbonate de sodium sec et pulvérisé 55 kilogrammes, silicate de sodium en solution du commerce 43. On mêle ensemble à basse température le peroxyde de sodium et le silicate (éviter une température supérieure à 40°C), on ajoute le carbonate de sodium en élevant légèrement la température et on laisse refroidir. — 2° Peroxyde de sodium 5 kilogrammes, carbonate sec 42, silicate 53, faire à chaud une solution de monosilicate de sodium marquant 1,65 au densimètre, laisser refroidir, vers 50°C., ajouter le carbonate, laisser refroidir vers 32°C., mettre le peroxyde et mouler en blocs.

Procédé pour la préparation de l'acide phtalaldéhyde, par Société des usines du Rhône, anciennement Cartier, Monnet et Gilliard, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 271986. — 8 novembre 1897. — 18 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide oxalylbenzoïque $C^6H^4\begin{cases}COCOOH\\COOH\end{cases}$ par l'aniline en solution aqueuse. Le sel d'aniline est chauffé, directement, ou après mise en liberté de l'acide, en opérant dans le vide ou sous pression ordinaire en présence de dissolvants appropriés. L'acide benzylidène anilido-o-carbonique se transforme en phtalaldéhyde acide. Le sel d'aniline a sans doute pour constitution :

$$C^6H^4\begin{cases}C - AzC^6H^5.COOAzH^2C^6H^5\\COOAzH^2C^6H^5\end{cases}$$ et l'acide anilidobenzylidène-o-carbonique $$C^6H^4\begin{cases}CH = AzC^6H^5\\COOH\end{cases}$$

Description. — On peut employer directement la solution obtenue par oxydation de la naphtaline ou d'un de ses dérivés par le permanganate de potassium, séparer par filtration le bioxyde de manganèse et aciduler avec l'acide acétique. Cette solution contient de l'acide oxalylbenzoïque et de l'acide phtalique qui est facilement éliminable. On ajoute trois molécules d'aniline à une molécule d'acide. On chauffe trente minutes à 80°-100°C., on laisse refroidir; le phtalate d'aniline reste en solution, tandis que l'oxalylbenzoate se précipite à l'état presque pur. On ajoute le sel d'aniline à cinq fois son poids de xylol du commerce, on chauffe une heure à l'ébullition au réfrigérant à reflux. L'acide carbonique se dégage, le dérivé benzylidénique cristallise, on l'isole par filtration. Il fond à 174°C. On le met en suspension dans dix fois son poids d'acide sulfurique ou chlorhydrique à 10 °/₀ et l'on chauffe au bain-marie. Le produit est dissous rapidement; on refroidit, filtre et extrait à l'éther qui abandonne un acide o-phtalylaldéhyde fusible à 87-88°C.

Perfectionnements apportés à la préparation simultanée des acides sulfurique et chlorhydrique, par Imer Schneider, rep. par Thirion. — (Br. 271996. — 8 novembre 1897. — 18 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le gaz chlore et l'acide sulfureux sur l'eau à l'état liquide, puis à additionner d'acide sulfurique.

Nouveau procédé de traitement des vinasses de distillerie d'alcool, caractérisé par la neutralisation des acides avant distillation et l'extraction ultérieure de la glycérine, par De Beaurepaire de Louvagny, comtesse de Diesbach et Henri d'Andoque de Sériège, propriétaire viticulteur, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 271650. — 25 octobre 1897. — 9 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saturer l'acidité des liqueurs à fermenter, puis à distiller; lorsque les 9/10 ont passé, on distille dans les appareils à glycérine. 100 kilogrammes de sucre donnent environ 51 kilogrammes d'alcool et 3,40 kil. de glycérine.

Pâte-colle, enduit hydrofuge imperméable dénommé la « Calfatine », par Bussy, rep. par Freydier-Dubeul. — (Br. 271664. — 29 octobre 1897. — 9 février 1898.)

Objet du brevet. — Dissolution de celluloïd dans un dissolvant et addition de résine, huile, gomme, cire, débris végétaux, talc, chlorure de magnésium, etc.

Noir d'acétylène, par Hubou, 167, faubourg Saint-Martin, Paris. — (Br. 271849. — 2 novembre 1897. — 11 février 1898.)

Objet du brevet. — Combustion incomplète de l'acétylène, soit en décomposant incomplètement l'acétylène par l'étincelle, sous pression initiale de deux atmosphères et pression finale inférieure à douze atmosphères, soit en brûlant incomplètement l'acétylène ou en enlevant l'hydrogène par le chlore, le brome (?)

Nouveau produit d'imperméabilisation dénommé « Oxydifuge », par Delbeke, rep. par Fayollet. — (Br. 271875. — 3 novembre 1897. — 15 février 1898.)

Objet du brevet. — Produit composé de gomme laque d'antimoine, de carbonate de chaux et d'huile de lin.

Description. — Dissoudre 40 kilogrammes de gomme laque dans 100 kilogrammes d'alcool ou de benzine, faire une solution marquant 0,940 de densité. Ajouter 3/4 à 9/10 d'antimoine pulvérisé 1/10 ou 1/4 de blanc d'Espagne et 1/10 d'huile de lin.

Procédé perfectionné pour la préparation des nitrites alcalins ou alcalino-terreux, par John et Angus Mac Gougan, rep. par Memnons. — (Br. 271890. — 4 novembre 1897. — 16 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du sulfure de plomb avec du nitrate de soude et de la soude caustique :

$$PbS + 4NaAzO^3 + 2NaOH = PbO + 4NaAzO^2 + NaSO^4 + H^2O.$$

Dans la réaction, il se forme du plombite de soude. En reprenant par l'eau, on sépare le plombite que l'on décompose par l'acide sulfurique :

$$3Na^2PbO^2 + 3H^2SO^4 = 3Pb\ (OH)^2 + 3Na^2SO^4.$$

Pour éviter la production de plombite, on ajoute du nitrate et de la galène :

$$3Na^2PbO^2 + 3PbS + 12NaAzO^3 = 6PbO + 3Na^2SO^4 + 12NaAzO^2.$$

Si l'on opère suivant la formule ci-dessous :

$$PbS + 5NaAzO^3 + 4NaOH = Na^2PbO^3 + Na^2SO^4 + 5NaAzO^2 + 2H^2O.$$

on a du plombate de soude que l'on décompose par ébullition avec de l'eau ou par traitement avec un acide.

Procédé de fabrication de l'acide oxalique et des oxalates, par Dr Goldschmidt, rep. par Chassevent. — (Br. 272084. — 10 novembre 1897. — 24 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que le formiate de soude, obtenu par l'action de l'oxyde de carbone sur la soude, se décompose à 360° C. en oxyde de carbone et carbonate. L'oxyde de carbone se combine au carbonate. L'absorption de l'oxyde de carbone par le carbonate est particulièrement énergique à 440° C. ; mais si l'on ajoute du carbonate en quantité suffisante, la réaction se fait assez facilement à 360° C.

Description. — On mélange intimement du carbonate de sodium avec du formiate (4 parties de formiate pour 5 parties de carbonate). On chauffe au bain de plomb entre 400 et 410° C. L'opération est assez rapide. Elle est terminée ordinairement entre 30 et 45 minutes. L'hydrogène se dégage, et, quand le dégagement a cessé, la réaction est terminée. On sépare le carbonate de l'oxalate par la différence de solubilité.

Nouveau genre de vernis émail, par Ponchèvre, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 272123. — 12 novembre 1897. — 25 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un vernis métallique.

Description. — Pour 200 litres, on prend 5 kilogrammes de limaille de cuivre rouge, 4 kilogrammes de limaille de cuivre jaune, 2 kilogrammes de limaille d'acier dur, 2 kilogrammes de limaille d'acier doux ; on lave au pétrole, puis on attaque par l'acide sulfurique pendant deux heures jusqu'à ce que le mélange devienne blanc. Laisser reposer douze heures, ajouter de l'eau de Javel pour neutraliser l'acide sulfurique. Il reste une poudre fine qu'on tamise et broie avec de l'huile de lin, du noir d'ivoire et du pétrole en pâte très fine qu'on passe sur un tamis très fin de flanelle. On porte à part, à une température convenable, 102 litres d'huile de lin cuite, on ajoute 10 kilogrammes de gomme de Bombay, 5 kilogrammes de gomme Dammar, 10 kilogrammes de bitume de Judée raffiné, 5 kilogrammes de goudron de Norwège, 5 kilogrammes de noir d'ivoire finement broyé et du pétrole. On mélange le tout, on filtre plusieurs fois (quatre fois), et on étend le vernis au pinceau, puis l'on porte au four à 200°-400° C.

Préparation de nouveaux sels halogénés d'argent colloïdes solubles dans l'eau, par Société Chemische Fabrik, Heyden Gesellschaft mit beschrankter Haftung, rep. par de Mestral. — (Br. 272134. — 12 novembre 1897. — 25 février 1898.)

Objet du brevet. — Action des halogènes sur l'oxyde d'argent colloïdal de Carey-Lea en solution aqueuse ou alcoolique. Les solutions des sels d'argent haloïdes colloïdaux varient du blanc au jaune clair. Par l'action des acides minéraux, ces sels d'argent sont précipités à l'état insoluble; précipités par l'acétate de sodium, ils sont encore un peu colloïdes. La précipitation réussit mieux encore avec la gélatine ou le citrate d'ammonium.

Procédé de purification de la glycérine en vue de son raffinage, par Jouvène, rep. par Faugé. — (Br. 272207. — 16 novembre 1897. — 28 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à neutraliser les acides gras de la glycérine brute du commerce, puis à chauffer jusqu'au point d'ébullition des acides gras, enfin à distiller dans le vide.

Procédé de transformation des dérivés de la β-naphtoquinone en dérivés de l'α-naphtoquinone, par Société Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 272241. — 16 novembre 1897. — 1er mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action de l'acide sulfurique concentré les dérivés de la β-naphtoquinone. On peut faire suivre d'une sulfonation ou introduire un groupe nitré.

Description. — 28 kilogrammes de β-naphtoquinone sulfonate de sodium sont introduits à la température de 5 à 10° dans 120 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe à 25° C., on maintient pendant huit à dix heures, en remuant; on verse dans l'eau froide, et on sépare la β-oxy-α-naphtoquinone à la manière ordinaire. On peut sulfoner le corps en procédant ainsi : 50 kilogrammes de β-oxy-α-naphtoquinone sont introduits à 15-20° C. dans 250 kilogrammes d'acide sulfurique à 25 °/₀ d'anhydride et maintenus deux heures à 20° C. On sépare le sulfo comme d'habitude. On peut aussi introduire un groupe nitré de la façon suivante : 10 kilogrammes de β-naphtoquinone sulfonate de potassium sont dissous dans l'acide sulfurique concentré et additionnés d'un mélange de 30 kilogrammes d'acide sulfurique et 10 kilogrammes d'acide azotique concentré. On refroidit pour que la température n'atteigne pas 50° C. Au bout de quelques heures on verse dans l'eau glacée. On peut partir de l'acide 1 : 2 : 4 amidonaphtolsulfonique; 10 kilogrammes sont traités à 20° C. par 80 kilogrammes d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

Procédé et appareil pour la fabrication de solutions concentrées d'ozone, par Dr Springer, rep. par Assi et Genès. — (Br. 272288. — 18 novembre 1897. — 2 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire absorber l'ozone par les hydrocarbures $C^{10}H^{16}$, ou essences qui en contiennent, en solutions éthérées. Il faut que le camphène de ces essences soit au préalable transformé en camphre.

Préparation de produits d'oxydation de l'acide paranitrotoluène sulfonique, par The Clayton aniline C°, rep. par Lombard-Bonneville. — (Br. 272384. — 20 novembre 1897. — 3 mars 1898.)

Objet du brevet. — L'acide paranitrotoluène sulfonique traité par les agents oxydants, donne, suivant que l'on emploie 1 molécule d'oxydant pour 2 molécules d'acide, ou 2 molécules d'oxydant pour 2 molécules d'acide, ou enfin un grand excès d'oxydant :

1° Acide dinitrophényléthanedisulfonique

$$AzO^2C^6H^3\ (SO^3H)\ CH^2 - CH^2C^6H^3\ (SO^3H)\ AzO^2.$$

2° Acide dinitro diphényléthylène disulfo :

$$AzO^2C^6H^3\ (SO^3H)\ CH = CHC^6H^3\ (SO^3H)\ AzO^2.$$

3° Acide paranitrobenzaldéhyde orthosulfonique :

$$C^6H^3\ (CHO)\ SO^3H - AzO^2\ (1 : 2 : 4).$$

Pour obtenir le second acide il faut opérer en présence d'un grand excès de soude, puis précipiter. Pour les deux premiers, c'est l'hypochlorite qui convient le mieux, tandis que pour le troisième c'est le permanganate.

Description. — 100 kilogrammes de paranitro sulfonate de sodium dissous dans 100 litres d'eau chaude, sont additionnés de 500 litres de soude à 30 °/₀. On laisse couler à la température de 40 à 50° C. 220 litres de solution d'hypochlorite à 7 °/₀ de chlore. Lorsque le chlore a disparu, ajouter 2 000 litres d'eau froide; puis on filtre pour séparer les produits insolubles dans ces conditions. L'acide mis en liberté par l'acide chlorhydrique est identique avec celui que Bender (*Ber.* 28, p. 423) a appelé acide dinitrodibenzyldisulfonique obtenu dans la préparation de la curcumine. Pour obtenir le deuxième acide, on ajoute 200 litres de soude à 30 °/₀, et 1 500 litres d'hypochlorite pour la même quantité du produit acide. Ce corps est identique avec l'acide dinitrostilbène disulfonique de Fischer et Hepp (*Ber.* 26, p. 2234). Le troisième acide s'obtient en dissolvant 20 kilogrammes du produit acide dans 250 litres d'eau froide à 10° C.; on ajoute lentement, en remuant fortement, une solution de 8,75 kil. de permanganate dissous dans 150 litres d'eau. Chauffer lentement, filtrer, neutraliser la solution par HCl et évaporer jusqu'à cristallisation Sel soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

100 kilogrammes d'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique sont dissous dans 1 000 litres d'eau; à la solution bouillante on ajoute 50 litres d'acide chlorhydrique concentré, puis on introduit par petites portions 150 kilogrammes de zinc en poudre. On filtre quand la réaction est terminée, puis on isole l'acide obtenu.

Produit industriel nouveau capable de conserver aux glaces, vitrines, vitres, etc., leur transparence, même dans les cas de condensation de vapeur, par Ferri, rep. par Maulvault. (Br. 272514. — 25 novembre 1897. — 10 mars 1898.)

Objet du brevet. — Mélange d'alcool, de glycérine et d'un arome.

Description. — 1 litre d'alcool méthylique, 375 à 625 grammes de glycérine, 25 à 35 grammes d'alcoolat de mélisse ou autre.

Nouveau produit appelé « lactoforme » et son procédé de fabrication, par Krische et Spittler, rep. par Nauhardt. — (Br. 272604. — 29 novembre 1897. — 10 mars 1898.)

Objet du brevet. — Produit ressemblant à de la corne, n'augmentant pas de volume dans l'eau, obtenu par l'action de l'aldéhyde formique sur la caséine ou autres substances albuminoïdes.

Description. — Exemple : Dissoudre la caséine dans l'eau contenant du carbonate de sodium, ajouter peu à peu de l'acétate de plomb, recueillir le précipité, l'étaler et le sécher, et mettre en contact avec une solution d'aldéhyde formique à 20 %; 2° Introduire dans 100 parties de caséine humide 3 parties de soude, puis ajouter 12 % de caséine sèche, liège, etc., et précipiter par l'acétate de plomb ; 3° Pour couvrir les murs de lactoforme, on étend une solution de caséine à 15 %, et l'on revêt d'une couche de chlorure de zinc à 10 %. On répète plusieurs fois l'opération, et l'on finit par un lavage à l'aldéhyde formique.

Mode de préparation du cyanure de méthyle, par C. Vincent, rep. par Assi et Genès. — (Br. 272613. — 29 novembre 1897. — 11 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à déshydrater par la chaleur l'acétate d'ammoniaque qui se transforme en acétamide vers 220° C., puis à chauffer vers 400°. On obtient ainsi le cyanure de méthyle qui distille.

Procédé de fabrication de l'acide métaoxybenzaldéhyde-o-sulfonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 272726. — 1er décembre 1897. — 16 mars 1898.)

Objet du brevet. — Diazotation de l'acide métaamidobenzaldéhyde-o-sulfonique en solution acide, et chauffage au bouillon de la solution résultant, jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

Description. — 20 kilogrammes d'acide amidobenzaldéhyde-o-sulfonique, ou une quantité équivalente d'un de ses sels, sont dissous dans 500 litres d'eau additionnée de 40 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. On refroidit à 0° et on ajoute lentement 6,9 kil. de nitrite de sodium en solution aqueuse. Après douze heures, on chauffe la solution jusqu'à cessation de dégagement d'azote, on sature avec du carbonate de chaux pour obtenir l'acide métaoxybenzaldéhyde que l'on peut employer directement ou isoler en évaporant et reprenant par l'alcool à 80 %. On distille l'alcool, puis on évapore pour obtenir le sel sodique.

Perfectionnement dans la production des bains sulfureux, par Ballard et Herman, à Prescot, Comté de Lancaster (Angleterre). — (Br. 272749. — 2 décembre 1897. — 16 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de bains sulfureux consistant dans la production de soufre naissant par l'action d'un bisulfate sur un hyposulfite.

Description. — Pour un bain de 70 à 100 litres on emploie 50 grammes d'hyposulfite de sodium et 50 grammes de bisulfate de sodium à 40 % d'acide sulfurique libre. Ces préparations sont variables.

Nouveau procédé pour préparer des couleurs à l'épreuve des influences atmosphériques, par Dr Lœsner, chimiste à Leipzig-Lindenau, rep. par Thirion. — (Br. 272814. — 4 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à une huile siccative du ciment sec avec un mélange de ciment et de silice avec ou sans matière colorante.

Description. — 30 à 40 parties de vernis ou huile siccative, 40 à 30 parties de ciment, 10 parties de silice et 20 ou 30 parties de colorant. Les matériaux sont mélangés et bien pulvérisés.

Procédé de fabrication d'une matière première gélatineuse employée à la fabrication d'imitation de parchemin et autres matières, par Zundel, rep. par Nauhardt. — (Br. 273010. — 10 décembre 1897. — 25 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à écraser et broyer la fibre de cellulose entre des cylindres avant de l'envoyer ultérieurement dans le moulin à cylindres.

Procédé de fabrication du corindon artificiel en vue de son emploi pour le moulage et le forage, etc., par Sodiété dite thermo-industrie G. M. B. H., rep. par Assi et Genès. — (Br. 273066. — 11 décembre 1897. — 25 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'aluminium en poudre sur un composé oxygéné (oxyde de chrome, sable, etc.), pour obtenir la formation d'alumine fondue et concrète avec séparation ou non du métal ou métalloïde qui était primitivement oxygéné.

Le mélange, quand il ne se liquéfie pas pendant la réaction, peut être mis avant la réaction sous la forme désirée qui est conservée quand l'opération est terminée. La réaction est amorcée en un point du mélange. Le produit peut être moulé à l'état de fusion ignée.

Nouveau système pour la fabrication rationnelle et économique du chlorate de potasse par voie électrolytique en appliquant le principe de la division des réactions, par Lacroix, 7, rue Wolfram Puget, à Marseille. — (Br. 273102. — 15 décembre 1897. — 28 mars 1898)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire d'une part l'hypochlorite par électrolyse du chlorure de potassium, puis à oxyder séparément l'hypochlorite par l'oxygène obtenu en électrolysant l'eau en liqueur acide ou alcaline. Par ce procédé, on ne dépense que 10 à 12 chevaux-vapeur au lieu de 20 à 25

comme cela a lieu actuellement. La décomposition de l'eau ne demande que 2,5 volts, tandis que celle du chlorure en exige 5 qui décomposent le chlorate.

Fabrication de sels diazoïques stables, par Compagnie française de couleurs d'aniline, Ed. Ruch et Cie, et Gassmann, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 273135. — 14 décembre 1897. — 28 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter par un sel métallique tel que le chlorure de zinc, le chlorure d'étain, etc., etc., après les avoir mélangés à une matière inerte, les diazos. On sèche à 40° C. Les composés sont inexplosibles.

Nouveau procédé de fabrication du carbonate ou du sulfate de plomb, par Eyles, Rapelye et Applegate, rep. par Chassevent. — (Br. 273394. — 21 décembre 1897. — 7 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du plomb à la température de volatilisation et à insuffler un violent courant d'air ou de vapeur d'eau, sous forte pression. Le plomb est entraîné en fines particules tout oxydées. On le reçoit dans un récipient contenant de l'eau légèrement acidulée que l'on agite pour activer l'oxydation, puis on sature l'acide par un alcali et on carbonate par un courant d'acide carbonique.

Nouveau procédé de fabrication du sulfate de cuivre avec récupération des sous-produits, par Lagache, rue des Allamandiers, à Bordeaux. — (Br. 273404. — 27 décembre 1897. — 7 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 150-200° C. de l'acide sulfurique dans lequel on introduit du cuivre. Il se dégage de la vapeur d'eau et un peu d'acide sulfurique. Il reste du sulfate de cuivre anhydre ainsi que du sulfure de cuivre et du cuivre inattaqué. On lave à l'eau le sulfure et le cuivre inattaqués rentrent dans la fabrication, tandis que l'acide sulfureux et l'acide sulfurique sont récupérés. On fait cristalliser le sulfate de cuivre.

Procédé de fabrication de l'ortho et para nitrobenzaldéhyde, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 273423. — 22 décembre 1897. — 7 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les acides sulfoniques de la benzylidèneanilide ou leurs homologues par l'aniline, la toluidine, la xylidine, et ensuite à traiter les dérivés benzylidéniques obtenus par les acides minéraux dilués.

Description. — *Exemple* : Une solution de 164 kilogrammes d'o-p-nitro-benzylidèneanilinesulfonate de sodium obtenu par oxydation de l'acide o-p-nitrobenzylsulfonique est additionnée d'une solution de 72 kilogrammes de chlorhydrate ou autre sel de toluidine équivalent. La nitrobenzylidènetoluidine se sépare ensuite, tandis que l'acide anilinesulfonique reste en solution. On traite la nitrobenzylidènetoluidine par la quantité calculée d'un acide minéral dilué pour obtenir la nitrobenzaldéhyde.

Procédé d'extraction de l'acide acétique de ses sels alcalins, par le Comte Plateb Syberg, rep. par Assi et Genès. — (Br. 273509. — 27 septembre 1897. — 13 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer l'acide acétique de la base alcaline à laquelle il se trouve combiné par électrolyse à froid dans un bac à électrode en fer. Il se produit de l'acétate ferreux qui, par oxydation, se transforme en acétate ferrique. Ce dernier est bouilli avec de l'acétate de soude qui se transforme en biacétate que l'on décompose par la chaleur. L'acétate qui reste rentre dans la fabrication.

Nouveau produit antiseptique et son procédé de fabrication, par Coste, rep. par Chassevent. — (Br. 273512. — 27 décembre 1897. — 13 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un salicylo-gaïacol par l'action du gaïacol sur l'acide salicylique en présence de l'oxychlorure de phosphore.

Description. — Chauffer 40 parties d'acide salicylique, 35 parties de gaïacol, 25 d'oxychlorure de phosphore pendant une à deux heures au bain-marie. Traiter enfin par l'eau chaude, puis par le carbonate de sodium. Poudre blanche fusible à 69° B. On peut opérer en présence d'un dissolvant tel que la benzine, et chauffer au réfrigérant ascendant.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION

Procédé de mercerisation de fils et de fibres végétales, par Schiefner, rep. par Mardelet. — (Br. 271097. — 7 octobre 1897. — 25 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Mercerisation des fibres isolées sans tension en les enroulant sur un dévidoir pendant le lavage, puis séchant sur le même dévidoir.

Procédé perfectionné pour l'impression, le collage et l'apprêt des fibres textiles d'origine végétale, par The Viscose Syndicate Limited, rep. par Mardelet. — (Br. 271145. — 8 octobre 1897. — 25 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de la cellulose sous forme de sulfocarbonate alcalin dans l'impression, le collage et l'apprêt des tissus végétaux et dans le collage et la préparation des filés.

Description. — *Exemple d'impression en blanc.* — Mélanger ensemble avec soin 49 kilogrammes de kaolin, 45 litres d'eau, puis ajouter 50 kilogrammes d'alcali-cellulose préalablement traitée par 5 kilogrammes de bisulfure de carbone. Agiter une demi-heure. L'alcali-cellulose doit avoir la composition suivante : cellulose, 25, soude, 12, eau, 63 °/₀. On laisse reposer une nuit de manière à avoir une solution parfaite, puis on broie dans un moulin ordinaire à peinture, et l'on fait passer au moyen du vide à travers un tamis en toile métallique. On imprime la couleur avec des rouleaux plus profondément gravés que d'habitude. Après séchage, on abandonne les pièces une nuit, puis on vaporise une heure. On lave, savonne et passe au bain de chlore à 0,1 °/₀. On laisse une nuit, puis on passe en bain acide

à 2,5 % d'acide sulfurique. On lave de nouveau et sèche. Les blancs peuvent alors être finis et apprêtés. On peut appliquer la viscose comme charge ou apprêt : on passe les tissus dans la cellulose dissoute à 5 ou 10 % ; puis on précipite la cellulose sur le tissu.

Nouveau mode de mordançage des tissus, par Marot et Bonnet, rep. par Boromé et Julien. — (Br. 271703. — 26 octobre 1897. — 9 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer dans le bain de mordançage une partie de l'eau par de l'alcool méthylique à 90° dans la proportion générale de 1/15 du volume du liquide total. Le coton est passé non débouilli.

Production de nuances noires sur coton, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 272226. — 16 novembre 1897. — 1er mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner sur fibres les tétrazos de la benzidine et homologues avec le $\beta_1\beta_2$ amidonaphtol, la $\beta_1\beta_2$ dioxynaphtaline et avec leurs sulfos.

Description. — *Exemple.* — 48 grammes de benzidine, 310 grammes de glace réduite en morceaux, 131 grammes HCl à 21° B., 327 de solution de nitrite de soude à 147 grammes par litre. On ajoute 370 grammes du diazo obtenu avec 548 grammes de mucilage d'adragante (100 p 1000), et 82 grammes acétate de soude. Imprimer la pâte obtenue sur le coton, imprégner de solution faite avec 15 grammes d'acide $\beta_1\beta_2$ dioxynaphtaline β_3 sulfonique, 15 centimètres cubes de soude caustique à 36° B., 300 d'eau, 50 d'huile pour rouge, 600 grammes d'eau.

Procédé pour la teinture de la laine en nuances solides au moyen de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 2-3 diazonaphtaline 6-sulfonique, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 272621. — 29 novembre 1897. — 14 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par des bichromates les teintures obtenues avec les azos de l'acide 2-3 diazo-naphtol-6 sulfonique.

Description. — *Exemple.* — 100 kilogrammes de laine sont teints avec addition de bisulfate de soude et 4 kilogrammes du colorant formé par la combinaison de l'acide 2-3 amidonaphtol-6-sulfonique avec la β-naphtylamine. On traite la nuance rouge sur le même bain à chaud avec 2 kilogrammes de chromate de soude. La couleur devient noir foncé, solide au foulon et à la lumière.

Système de teinture des matières textiles à un état quelconque de préparation, par Société anonyme de Roubaix, rep. par Assi et Genès. — (Br. 272925. — 7 décembre 1897. — 22 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre des matières textiles à n'importe quelle phase de leur préparation, contenues dans un récipient clos, puis à évacuer le liquide au moyen de la pression d'air comprimé et à recommencer le même cycle d'opérations un certain nombre de fois avec l'aide de l'air comprimé jusqu'à ce que l'imprégnation soit complète, après quoi on termine en faisant encore de même plusieurs passages, mais en chauffant graduellement le liquide tinctorial jusqu'à la température de formation du précipité dans la fibre et de fixation de la couleur.

Procédé de teinture, par Laag et Cie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 273064. — 11 décembre 1897. — 25 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé destiné à teindre par pièces, spécialement des tissus soie ou mi-soie, consistant à alimenter la liqueur dans laquelle passent les pièces d'un bain de teinture spécialement préparé pour produire la nuance voulue et placé dans un réservoir spécial, et à le faire écouler d'une manière régulière et en rapport avec l'attraction de la couleur en question par le tissu, de manière à ce que le bain, pendant la teinture, conserve une composition suffisamment régulière, pour que la teinture soit uniforme.

Perfectionnements apportés à la teinture et au blanchiment de la soie, par Société Spindler, rep. par Freydier Dubreuil. — (Br. 273111. — 15 décembre 1897. — 28 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à blanchir les soies dans n'importe quel état de fabrication dans des bains acides neutres ou alcalins, tels que ceux employés jusqu'à ce jour, additionnées d'alcool, d'aldéhyde ou d'acétone, etc., dans lesquels la séricine est insoluble.

Description. — 40 parties d'alcool et 60 parties d'eau oxygénée à 3 % sont des proportions avantageuses.

Produit hydrofuge d'imprégnation et de peinturage (?) et son procédé de fabrication, par Hansel et Hornung, à Vienne (Autriche), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 273171. — 14 décembre 1897. — 28 mars 1898.)

Objet du brevet. — Produit composé d'albumine ou de gluten, de caoutchouc et d'acide salicylique.

Description. — 1° Albumine ou gluten, 25 parties, eau, 25, acide salicylique ou phénique, 0,25, caoutchouc ou gutta, 3 à 10 parties ; 2° albumine ou gluten, 25 parties, eau, 25, glycérine, sirop, graisse, huile, caoutchouc à l'huile, 5 à 13 parties. On trempe le tissu dans une solution benzénique ou autre de ce produit.

Procédé et appareil pour le couchage du papier, des tissus, et des matières textiles, par Gérard et Bittner, rep. par Chasseyent. — (Br. 273194. — 15 décembre 1897. — 30 mars 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de la nitrocellulose additionnée ou non de glycérine ou d'huile de ricin avec du camphre, pour le couchage du papier.

Description. — Cellulose nitrée, 6 parties, alcool, 40 parties, acétone 16 parties. Pour matières autres que le papier : cellulose nitrée, 6 parties, alcool, 40, acétone, 60, glycérine, 1, huile de ricin, 1. On peut ajouter du sulfate de baryte, de l'oxyde de zinc, de la magnésie pour donner de l'opacité.

Procédé de mordançage et de teinture des fibres animales, par AMEND, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 273487. — 24 décembre 1897. — 13 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les fibres par une solution d'acide chromique libre, avec un acide non oxydant, à une température ne dépassant pas 71° C. ; 2° à compléter le mordançage en soumettant la fibre mordancée à une réduction ; 3° on peut supprimer la réduction si cette réduction peut se produire sur le bain de teinture. La proportion d'acide chromique peut varier de 0,005 à 0,003 °/₀ le bain réducteur de 0,003 à 0,002 °/₀.

Procédé de teinture, à l'aide des sels du groupe du cérium, du didyme, du lanthane, approprié pour teindre les fils, les tissus et autres étoffes en soie, laine, coton, lin, peaux et plumes, par KOSMANN, rep. par THIRION. — (Br. 273322. — 20 décembre 1897. — 4 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les tissus, fils ou autres, par des solutions de sels indiqués, puis à les tremper dans du peroxyde d'hydrogène ; on obtient ainsi une teinte variable suivant les mélanges employés.

Procédé pour produire des nuances résistantes brunes à brun-noir sur les fibres en combinant le naphtol avec les combinaisons diazoïques des diamidocarbazols, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 273523. — 27 décembre 1897. — 13 avril 1898.)

Objet du brevet. — Combinaison sur fibre des tétrazocarbazols avec le β-naphtol, en imprimant ou foulardant la solution épaissie de diazo des diamidocarbazols avec ou sans addition de sels de cuivre sur les tissus prêtés de naphtol ou en passant le dit tissu dans une solution diazoïque des diamidocarbazols avec ou sans sel de cuivre pour les teindre.

Description. — 20 grammes de diamidocarbazol sont dissous dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22° B. et 100 centimètres cubes d'eau chaude, refroidir et ajouter 200 grammes de glace, verser en agitant 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22° B., puis ajouter à 0° C. 32 centimètres cubes de solution de nitrite à 290 grammes par litre, filtrer et faire 500 centimètres cubes ; 2° 160 grammes de chlorure de cuivre cristallisé, 42,6 d'acétate de cuivre, 80 de nitrite, 66 centimètres cubes d'acide acétique à 8° B., faire un litre ; 3° 500 grammes d'adragante, 60 °/₀₀₀ ; 500 centimètres cubes de diazo ci-dessus, 50 grammes d'acétate de soude cristallisé ; 4° 400 grammes de solution d'adragante, 590 centimètres cubes de solution de diazo, 100 centimètres cubes de solution de cuivre, 50 d'acétate.

Prêté de naphtol. — 30 grammes de β-naphtol, 50 centimètres cubes de soude caustique à 22° B., 30 centimètres cubes de ricinoléate de soude, faire un litre. Les couleurs d'impression (3-4°) sont imprimées sur les tissus préparés de naphtol, prêtés, et lavés ensuite.

Procédé pour la production de nuances solides sur coton, par FARBENFABRIKEN, rep. par THIRION. — (Br. 273609. — 27 décembre 1897. — 16 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à merceriser le coton après teinture.

Description. — Teindre du coton à la manière ordinaire dans 5 °/₀ de benzopurpurine 4° B. La marchandise mouillée est traitée pendant peu de temps avec une solution de colle à 20 °/₀. Le coton ainsi préparé est passé dans la soude à 38° B. Le mercerisage terminé, on dégorge et sèche.

FILATURE

Procédé de décoloration des laines de chameaux, poils de chèvres, etc., en vue de leur teinture dans les nuances les plus claires pour la fabrication des fils et tissus-simili-tussah, par LORTHIOIS, rep. par DANZER. — (Br. 272068. — 10 novembre 1897. — 3 mars 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de l'eau oxygénée.

Procédé pour retirer de la cellulose des matières végétales telles que la filasse de jute, de ramie, de rhéa par le traitement à froid, sans cuisson, pour les usages de l'industrie textile, respectivement pour la fabrication des filés et tissus comme aussi pour le mélange avec de la laine et de la soie, par Dr PRINZ, à Vienne (Autriche), rep. par MATRAY. — (Br. 272323. — 19 novembre 1897. — 3 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les filasses de jute bien débarrassées des impuretés par macération avec de la soude.

Description. — 100 kilogrammes de filasse coupée à 1-1,5 m. de longueur sont placés dans un réservoir à double fond et additionnés de 700 litres environ de soude à 1,035 ; laisser 4 à 6 heures, puis enlever la lessive, exprimer la jute, et employer la lessive restante, additionnée de 200 litres de soude représentant la quantité restée dans la jute pour une nouvelle opération. On traite ensuite par du chlore obtenu avec 30 kilogrammes de bioxyde de manganèse à 60-70 °/₀, 60 kilogrammes de chlorure de sodium et 120 kilogrammes d'acide sulfurique à 58° B. La filasse qui n'a pas été lavée contient environ 10 °/₀ de soude ; on la traite aussi par le chlore. Après traitement par ce dernier, on lave complètement et on traite par 417 litres de soude à 1,035, pendant 6 heures ; enfin on blanchit avec quantité suffisante d'hypochlorite en solution à 0°,5 B., pour recouvrir la jute. Laisser 4 à 6 heures en contact. On procède à un second blanchiment pendant 2 à 4 heures, enfin on lave à froid et sèche à 40° C.

Procédé de fabrication de la soie artificielle, par Dr PAULY, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 272718. — 1er décembre 1897. — 16 mars 1898.)

Objet du brevet. — Dissolution de la cellulose dans le réactif de Schweitzer.

Description. — On fait une solution cupro-ammoniacale contenant au minimum 15 de cuivre par litre, et la quantité d'ammoniaque doit être décuplée. On fait dissoudre 45 de cellulose dans cette solution.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis et Wahl

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN EN JUIN ET JUILLET 1898.

Analysés par M. Gerber

Procédé de préparation de produits de substitution halogénés de la benzidine. Addition au brevet n° 94410. Levinstein Limited « Crumpsall Vale Chemical Works », à Manchester. — (Br. allemand, n° 97101 du 20 mars 1897.)

Nous avons décrit dans la patente n° 94410 la préparation d'une benzidine dichlorée. Nous avons trouvé qu'on obtient, par la même voie, des dérivés chlorés de la tolidine et que les dérivés bromés correspondants de ces paradiamines se forment aussi sans difficulté par l'action du brome naissant sur les acétylparadiamines.

Un autre point constaté nous a permis de simplifier notre procédé de préparation des produits de substitution halogénés de la benzidine et de ses homologues : il n'est pas indispensable en effet d'opérer avec le chlore ou le brome naissants. On peut halogéner les acétyl-paradiamines en les mettant en suspension dans l'eau ou dans une solution saline dans laquelle on fait barbotter pendant longtemps un courant de chlore ou de vapeurs de brome.

Les colorants formés avec les benzidines bromées diffèrent à peine de ceux des benzidines chlorées correspondantes. La dibrombenzidine donne cependant des nuances un peu plus bleutées que la dichlorbenzidine, sauf, exceptionnellement pour les colorants obtenus par combinaison des tétrazodérivés avec les acides naphtylamine sulfoniques, qui sont de nuances rouges tirant plus sur l'orangé avec la dibrombenzidine qu'avec la dichlorbenzidine, voire même qu'avec la benzidine. Il en est de même des couleurs correspondantes à base de tolidine.

Colorants azoïques substantifs dérivés de l'acide amidophénylbenzidinesulfonique et de ses homologues, Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, Berlin. — (Br. n° 97105 du 10 mai 1896.)

Les acides du type amidophénylbenzidinesulfonique se préparent en faisant agir l'acide p-nitrochlorbenzènesulfonique sur la benzidine, la tolidine, la dianisidine, etc., et réduisant le groupe nitré de la combinaison formée.

Les tétrazodérivés de ces acides donnent avec les constituants usuels des azoïques d'intéressantes matières colorantes soit disazoïques simples ou mixtes, soit polyazoïques. La série en est quasi illimitée. Toutes teignent le coton non mordancé en nuances variant dans une gamme très étendue, suivant les constituants.

Procédé de préparation d'acides disulfoniques de la série du vert Malachite. « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. n° 97106 du 18 décembre 1896.)

En condensant un diamidobenzhydrol tétralcoylé avec un acide amidosulfonique de la série benzénique contenant le groupe sulfo en méta par rapport à l'amidogène, on obtient un dérivé du triphénylméthane du type :

$$\underset{(1)}{HC}\begin{cases} C^6H^4.Az(Alc.)^2 \\ C^6H^4.Az(Alc.)^2 \\ C^6H^3.SO^3H\ (2).\ AzH^2\ (4) \end{cases}$$

C'est-à-dire que le groupe sulfo est en ortho par rapport au carbone méthane.

Le groupe amidogène du même reste benzénique peut être remplacé par un second groupe sulfonique, d'après le procédé décrit dans le brevet 95830 (diazoter en solution sulfurique en présence d'acide sulfureux et de cuivre en poudre). Si l'on oxyde le produit ainsi obtenu, on obtient un colorant vert-bleuté du type vert malachite, contenant deux groupes sulfoniques.

Ces verts disulfoconjugués sont remarquables par le brillant de leurs nuances vertes-bleutées, leur pouvoir égalisant et leur solidité aux alcalis.

Procédé de préparation d'un acide azostilbènedisulfonique. Farbwerk Muhlheim, anciennement A. Leonhardt et Cie, à Muhlheim s/M. — (Br. n° 96929 du 16 avril 1893.)

Traité par des réducteurs alcalins, dans des conditions données, l'acide dinitrostilbènedisulfonique se transforme en acide azostilbènedisulfonique :

$$C^{14}H^8Az^2O^4\ (SO^3H)^2 + H^4 = C^{14}H^8Az^2\ (SO^3H)^2 + 2H^2O.$$

Les sels alcalins de ce dernier sont des colorants orangés, utilisables pour la teinture du coton non mordancé, notamment sur bain de sel marin bouillant. L'acide azostilbènedisulfonique se dissout en bleu verdâtre dans l'acide sulfurique concentré.

Le réducteur qui a donné les meilleurs résultats pour cette transformation est l'oxyde ferreux.

Le nouveau colorant possède, à sec, un éclat métallique verdâtre ; sa poudre est rouge ; ses solutions dans l'eau, où il est assez soluble, sont orangées. Il peut être cristallisé dans l'alcool étendu.

Couleurs substantives pour coton, préparées avec l'acide $\alpha_1\beta_4$ dioxy-β_1 naphtoïque-α_3 sulfonique. BASLER CHEMISCHE FABRIK BINDSCHEDLER, à Bâle. — (Br. n° 96930 du 19 janvier 1894.)

L'acide $\alpha_1\beta_4$ dioxy-β_1 naphtoïque-α_3 sulfonique du brevet 84653 s'unit avec les tétrazodérivés de la dianisidine ou de la tolidine pour former des couleurs bleues. Celles-ci montent sur coton en nuances dont la vivacité et le ton verdâtre n'ont pas encore été atteints avec les colorants de groupes analogues. Elles ont surtout l'intérêt de se prêter à la teinture des tissus mixtes, laine et coton.

Procédé pour développer des nuances solides sur les fibres par l'action de l'acide nitreux sur les phénols et acides oxycarboniques à chaud. FARWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. n° 97096 du 6 juin 1897.)

On dissout dans l'eau, éventuellement avec addition d'ammoniaque, des phénols comme résorcine, pyrogallol, β-naphtol, ou l'acide oxycarbonique, acide gallique par exemple. On ajoute à la liqueur la proportion calculée de nitrite et une substance apte à mettre l'acide nitreux en liberté durant le vaporisage ; on peut à cet effet se servir de sels ammoniacaux, d'éther oxalique, d'acétine, etc. La fibre est imprégnée ou imprimée avec ce mélange éventuellement épaissi, séché et vaporisé.

On obtient des nuances différentes par addition de sels métalliques, de prussiates, chromates, acétates de métaux lourds, etc. Avec la résorcine on a des nuances bistres ; avec l'acide gallique du rouge brun ; avec le β-naphtol, du brun olive foncé.

Couleurs poly-azoïques dérivées des acidyl-m-diamines. Addition au n° 86792. FARBWERK FRIEDRICHSFELD, Dr PAUL REMY, à Mannheim. — (Br. 96667 du 13 février 1895.)

De même que les polyazoïques décrits dans le brevet n° 86792, contenant comme constituant intermédiaire un reste d'oxalyle-m-diamine, les colorants analogues, obtenus d'après le brevet 96769 (addition au n° 86791) dérivés d'autres acidyl-m-diamines comme l'acétyl-m-phénylènediamine, la benzoyl-m-crésylènediamine, etc. — perdent par saponification leur reste acidyle et recouvrent ainsi un nouveau groupe amido capable d'être diazoté.

Le reste acidyle peut être saponifié en milieu acide ou alcalin. Après saponification, on diazote et copule avec une amine, un phénol, un acide amine ou phénol carbonique ou sulfonique. Les colorants ainsi obtenus présentent le même ensemble de caractères que ceux du brevet principal. Ils sont en général bien résistants aux acides, aux alcalis, au savon, à la lumière. Ils sont à la fois substantifs pour le coton et applicables à la teinture de la laine. Quelques-uns même se prêtent à la teinture des tissus mélangés en raison de ce qu'ils teignent le coton et la laine en nuances à peu près identiques et de même intensité.

Procédé de préparation de couleurs acides rouges au moyen de méta-amidophénols benzylés. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. n° 97015 du 20 février 1897.)

Les benzéines ordinaires obtenues suivant les indications du brevet n° 62574 n'offrent pas grand intérêt technique. Ce sont des colorants ternes et de propriétés tinctoriales peu accusées. Nous avons trouvé qu'en introduisant dans ces benzéines un reste de benzyl-m-amidophénol et sulfoconjuguant les couleurs à l'alcool ainsi formées, on obtient une série de belles couleurs acides, rouges, d'un intérêt réel pour la teinture de la laine, en raison de leur pouvoir égalisant, de leur grande résistance aux acides, aux alcalis et à la lumière.

Pour les préparer, on chauffe au réfrigérant à reflux, en solution aqueuse ou alcoolique, en présence d'un acide minéral libre, le mélange des constituants : benzylméthyl-m-amidophénol, benzyléthyl-m-amidophénol et benzaldéhyde ou leurs produits de substitution. Le produit de condensation formé est ensuite soumis à l'action successive ou simultanée d'agents déshydratants, oxydants et sulfonants. Pratiquement, l'on emploie à cet effet l'acide sulfurique.

Les couleurs formées donnent, sur la laine ou la soie, des nuances orangées-bleutées.

Procédé de préparation de produits intermédiaires pour la préparation de couleurs polyazoïques contenant deux groupes diazo actifs. MARTIN LANGE, à Amsterdam. — (Br. n° 97098 du 27 mai 1896.)

L'invention repose sur ce fait constaté par l'auteur que les tétrazo-dérivés peuvent s'unir, molécule à molécule, avec les diazonaphtols pour donner ainsi, quantitativement, des molécules du type dit « composés intermédiaires » contenant deux groupes diazo actifs.

On réalise ces combinaisons en faisant couler peu à peu dans la solution alcaline d'un tétrazodérivé 1 molécule d'un diazonaphtol ou d'un sel de diazonaphtol et maintenant la liqueur constamment alcaline.

Tous les produits intermédiaires ainsi formés s'unissent pour former de nouvelles matières colorantes avec les constituants connus des azoïques.

Nouvelles couleurs de la série des rosindulines. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. n° 97118 du 4 mai 1897.)

O. Fischer et E. Kopp ont constaté que les isorosindulines ordinaires se condensent avec les amines en présence d'acides minéraux énergiques (1). Nous avons reconnu que les isorosindulines dérivées d'une amine tertiaire comme le *bleu neutre* par exemple ne réagissent au contraire avec les amines qu'en l'absence d'un acide fort. Dans ce cas, un reste d'amine se fixe dans le noyau naphtaline et il se forme des safranines ou des rosindulines symétriquement substituées. Ces couleurs sont remarquables par la pureté de leurs nuances qui varient, suivant les constituants, du rouge jusqu'au bleu-vert.

(1) *Berichte* 29 pp. 361 et 2752.

Tous ces colorants se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec la couleur verte caractéristique des rosindulines.

Nouvelles couleurs de la série des rosindones. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. n° 97211 du 30 avril 1897.)

Les isorosindulines dérivées d'une amine tertiaire, exposées en solution ou suspension dans une liqueur alcaline au contact de l'air ou traitées par un oxydant alcalin, fixent un atome d'oxygène. Le groupe hydroxyle formé ne se fixe pas, comme c'est le cas pour les rosindones (1) dans le noyau benzénique, mais bien dans le noyau naphtalénique. Ces nouveaux colorants teignent le coton mordancé au tannin en nuances bleues et violettes-bleues.

De même que les rosindones, ces produits réagissent avec les amines ou diamines aromatiques primaires pour donner des dérivés rosindulinephénylés, solubles dans l'acide sulfurique concentré en vert pré caractéristique. Les nuances de ces phénylrosindulines sont analogues à celles des isorosindones d'où elles dérivent.

Procédé de préparation de couleurs solubles du groupe des indulines. CH. GASSMANN, à Mulhouse et « SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE COULEURS D'ANILINE » EDMOND RUCH et Cie, à Pantin (Seine). — (Br. n° 97212 du 7 octobre 1897.)

Les indulines solubilisées suivant le procédé du brevet n° 60748 par condensation de l'amido-azobenzol avec la paraphénylènediamine n'offrent pas d'intérêt technique. Il n'en est pas de même des indulines analogues obtenues par fusion des amido-azoïques (notamment de leurs chlorhydrates) de la série de la naphtaline avec la benzidine et ses homologues. Ces colorants teignent le coton non mordancé ou mordancé au tannin en nuances particulièrement résistantes aux alcalis.

Procédé de préparation de couleurs analogues au bleu de méthylène. F. KEHRMANN et W. SCHAPOSCHNIKOFF, à Genève. — (Br. allemand, 96859, du 15 mai 1897.)

L'imidothiodiphénylimide décrite par Bernthsen (2) réagit avec la plus grande facilité, et en général à froid avec les amines primaires, secondaires ou tertiaires pour former des thionines alcoylées.

On peut, au lieu de partir de l'imidothiodiphénylimide, faire agir sa leucobase, la p-amidothiodiphénylamine sur l'amine, avec le concours d'un oxydant. On aboutit aux mêmes alcoylthionines.

Les amines primaires et secondaires réagissent presque toutes à froid déjà et nettement. Avec les bases tertiaires, il est nécesaire de chauffer et les matières colorantes se forment moins nettement, sans doute parce que leur production est accompagnée du dégagement d'un radical alcoolique.

Le procédé le plus simple pour la préparation des colorants consiste à se servir d'un excès de l'amine constituante comme véhicule et à y introduire par petites portions, en remuant, l'imidothiodiphénylimide ou l'un de ses sels.

Les couleurs obtenues teignent toutes la soie, la laine et le coton mordancé, sur bains légèrement acétiques en nuances bleues, violettes ou bleues vertes. Quelques-unes des nuances obtenues surpassent le bleu de méthylène comme vivacité, solidité à la lumière, au savon et aux acides.

Procédé de préparation de couleurs polyazoïques substantives dérivées de colorants nitro-azoïques. SOCIÉTÉ ANONYME DE MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, à Paris — (Br. allemand, n° 97210, du 15 juillet 1896.)

Les colorants présentement brevetés dérivent de ceux décrits dans les brevets 65651 et 75015, obtenus en combinant le diazodérivé de la p. ou de la m-nitraniline avec l'acide amidonaphtolsulfonique H en milieu acide et saturant le produit intermédiaire formé par les diazodérivés spécifiés aux dits brevets, en solution alcaline.

Les couleurs analogues dérivées de la p. nitro-o-toluidine et de la m. nitroparatoluidine se prêtent d'ailleurs aux mêmes transformations.

Tous ces composés se métamorphosent nettement, par réduction alcaline, en colorant azoxyamines, qui teignent le coton non-mordancé en nuances foncées et nourries, résistantes aux acides et aux alcalis. Les nouvelles couleurs se distinguent de celles du brevet 56456 par leur facile application sur fibre et par leurs nuances en général plus bleutées ou plus verdâtres.

Colorants diazoïques basiques. FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 97244, du 27 octobre 1896.)

Les disazoïques contenant au nombre de leurs constituants un reste d'amido-ammonium aromatique, jouissent de la propriété remarquable de teindre à la fois la laine et le coton dans un même bain acide.

On prépare des disazoïques de ce type en diazotant des composés amido-azoïques et couplant le diazoazoïque avec des bases aromatiques oxyammoniums comme le m-oxyphényltriméthylammonium, le $\beta_1\beta_4$ oxynaphtalinetriméthylammonium.

Couleurs azoïques préparées avec l'$\alpha_1\alpha_3$ amidonaphtol ou ses sulfoconjugués et le diazodérivé d'un acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfonique. Addition au brevet 95190, LEOPOLD CASSELLA et Cie, à Francfort s/M. — (Br. allemand, 97284, du 26 janvier 1897.)

En étendant nos essais dans la voie indiquée par notre brevet principal. nous avons reconnu que l'acide H peut être remplacé pour la production de colorants bleus pour laine par d'autres acides $\alpha^1\alpha^4$ amidonaphtol sulfoniques.

Ainsi l'on prendra comme premier constituant (celui que l'on diazote) soit l'acide α_3 monosulfonique, soit les acides $\alpha_2\beta_3$ — $\alpha_3\beta_2$ — $\alpha_3\beta_4$ disulfonique de l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol.

Comme deuxième constituant, on peut, au lieu d'$\alpha_1\alpha_3$ amidonaphtol, prendre l'un ou l'autre de ses acides sulfoconjugués, par exemple l'acide $\alpha_1\alpha_3$ amidonaphtol β_3 ou β_4 sulfonique.

---

(1) *Berichte* 29 p. 2752. — (2) *Liebig's Annalen* 230 p. 103.

Couleurs coton substantives dérivées des thiazols. Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 97285, du 7 avril 1897.)

On obtient de nouveaux colorants, intéressants pour la teinture du coton, en chauffant à températures élevées avec du soufre et un alcali ou d'autres substances agissant de même (oxydes) les produits connus sous la dénomination de dérivés soufrés de la p-toluidine ou de ses homologues. Ces composés thio-amidés peuvent être remplacés par leurs produits de substitution nitrés ou par les thiodiamines qu'on en obtient par réduction. On peut encore faire agir le soufre et l'alcali sur les oxythiazols résultant de la substitution d'un hydroxyle à l'amido d'un des susdits thio-amidodérivés, ou sur un acide oxythiazolsulfonique.

Les colorants ainsi obtenus teignent le coton, en bains chauds ou bouillants, en nuances variant du vert olive au brun, extrêmement solides aux alcalis et aux acides.

Le procédé de préparation consiste à mélanger le thiodérivé avec du soufre et un sulfure ou hydrate alcalin et à porter le mélange lentement à une température assez élevée que l'on maintient jusqu'à ce que l'intensité colorante de la cuite n'augmente plus.

Procédé de préparation de sulfoconjugués de la série du diphénylnaphtylméthane. Addition au brevet n° 97106. Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 97286, du 3 juin 1897.)

Les leucobases obtenues en condensant le diamidobenzhydrol alcoylé avec un acide naphtylamine-sulfonique, traitées suivant les indications du brevet n° 95830 échangent leur groupe amido contre un groupe sulfurique. Par oxydation l'acide sulfosulfinique ainsi produit se transforme en un acide disulfonique colorant.

On aboutit à des couleurs particulièrement intéressantes en partant des leuco dérivés dans lesquels le groupe amido du reste naphtaline est en ortho par rapport à l'atome de carbone lié au carbone méthane. De pareils leucodérivés prennent naissance lorsqu'on condense un tétralcoyldiamidobenzhydrol avec un acide sulfonique de l'α-naphtylamine qui, couplé avec un diazodérivé fixe également le groupe azoïque en ortho. Tels sont par exemple :

L'acide $\alpha_1\alpha_3$ naphtionique.
L'acide $\alpha_1\alpha_3\beta_4$ naphtylamine disulfonique.
L'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtionique.
L'acide $\alpha_1\alpha_2\beta_4$ naphtylamine disulfonique.

Les colorants obtenus teignent la laine, sur bains acides, en nuances bleues-vertes solides.

Procédé de préparation de couleurs du groupe des rosindulines. Addition au brevet n° 97118. Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, Berlin. — (Br. allemand, 97365, du 16 juillet 1897.)

Les amines, énumérées dans le brevet 97118, peuvent être remplacées pour la préparation de safranines par leurs produits de substitution : on opère de préférence en milieu alcoolique en dissolvant dans ce véhicule les proportions moléculaires d'isorosinduline et d'amine et oxydant, en présence d'alcali en excès, par l'air ou par un agent d'oxydation approprié.

Les nouveaux colorants montent sur laine en nuances rouges, violettes, sur laine chromée en nuances bleues nourries. Si le produit direct est insuffisamment soluble dans l'eau, il est facile de le transformer en sulfodérivés plus solubles par application des agents et méthodes de sulfoconjugaison connus.

Procédé pour développer des colorations brunes ou brunes-noires sur fibres au moyen du β-naphtol et du tétrazodérivé du diamidocarbazol. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. Hongrois, du 11 janvier 1898 (*Chem. Ztg.*).

Pour développer sur filés ou tissus des colorations brunes ou brunes noires, on imprime sur la fibre imprégnée de β-naphtol, avec une dissolution épaissie d'un tétrazocarbazol.

On peut également opérer par teinture, en passant le fil ou le tissu avec fond de β-naphtol dans la solution tétrazoïque additionnée éventuellement de sel de cuivre.

Ponr tétrazoter le diamidocarbazol, on emploie :

Diamidocarbazol	20 kilogrammes
Acide chlorhydrique à 22°Bé	20 litres
Eau chaude	100 »

on laisse refroidir et ajoute :

Glace	200 kilogrammes
Acide chlorhydrique	30 litres
Solution de nitrite de sodium à 29 °/₀ . . .	52 »

La solution est filtrée avant d'être employée à préparer une couleur d'impression ou un bain de teinture.

Procédé pour développer sur fibre une couleur azoïque rose au moyen du β-naphtol et de l'α_1 nitro β_1 naphtylamine. Fabwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 96057, du 1er juin 1897.)

On imprime sur fond de β-naphtol le diazodérivé de l'α_1-nitro β_1-naphtylamine récemment préparé ou stabilisé par le procédé du brevet 85387. Après lavage, la fibre ou le tissu offre une coloration orangée qui vire au rose sous l'iufluence de lessives de savon bouillantes. Les roses ainsi obtenus sont plus bleutés et plus solides que ceux du rose de nitrophénétidine.

Préparation de couleurs du groupe des rosindulines. 2me addition au n° 97118. 1er addition au n° 97365 (Voir plus haut) Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. allemand, 97395, du 16 juillet 1897.)

Par extension du procédé du brevet 97118 nous avons été amenés à employer au lieu des amines

simples des complexes déjà colorants contenant un groupe amido libre, tels les amidoazoïques, les colorants amidés du groupe du triphénylméthane, de l'acridine, des indulines, etc.

Le procédé initial n'est pas modifié essentiellement par l'emploi de ces nouvelles substances dont la transformation en safranine s'effectue suivant les mêmes réactions et les mêmes manifestations générales.

De préférence nous dissolvons dans l'alcool des proportions moléculaires du composé amido-azoïque et de l'isorosinduline et effectuons l'oxydation, en présence d'un excès d'alcali, soit par l'air soit par un oxydant approprié.

Les nouveaux colorants teignent le toton tanné en nuances bleues ou bleues violettes.

Procédé de préparation de couleurs du groupe des rosindulines. 3me Addition au brevet n° 97118 et 1re addition au n° 97395 (précédent) Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. allemand, 97396, du 13 août 1897.)

Les isorosindulines spécifiées dans notre brevet principal n° 97118 et dans ses additions successives peuvent être remplacées, pour la production de colorants, par leurs produits de substitution comme acides sulfoniques, anilidodérivés, chlorodérivés, etc.

Le procédé qui conduit de ces isorosindulines substituées aux safranines correspondantes ne diffère pas en principe de celui dont nous avons décrit l'application dans notre brevet principal. L'opération réussit avec facilité en milieu alcoolique alcalin ; on oxyde par l'air ou par un agent approprié.

Si les colorants obtenus sont insuffisamment solubles, il est facile de les transformer par sulfoconjugaison en couleurs de convenable solubilité.

Tous ces dérivés teignent la laine en nuances allant du violet bleu au bleu.

Procédé de teinture au moyen de sels des métaux du groupe du cérium. Bernhard Kosmann, à Berlin. — (Br. allemand, 97525, du 15 avril 1897.)

On traite la fibre, filé ou tissu, par un bain bouillant de sels des oxydes de la cérite (cérium, lanthane, didyme) comme les nitrate, sulfate, acétate. La fibre ainsi imprégnée est traitée par une solution ammoniacale d'eau oxygénée qui provoque le dépôt au sein du tissu d'un peroxyde. On obtient ainsi des colorations bien nourries, par exemple de l'orangé jaune ou rouge, suivant la concentration, avec les sels de cérium purs, du brun avec les sels de didyme, du jaune paille avec les sels de lanthane, généralement souillés de sels de didyme.

On peut modifier les nuances par l'adjonction de sels de métaux lourds comme cuivre, fer, manganèse, nickel, chrome, urane, etc. On obtient ainsi des verts, des verts bleutés, bruns, des jaunes, etc. Un passage en bain de tannin donne lieu à un nouveau virage ; enfin avec le concours d'extraits de bois de teinture, sumac, campêche, ou de couleurs naturelles, alizarine, indigo, orseille, cochenille, on obtient une gamme infinie de nuances modes, en général extrêmement solides.

Procédé de préparation d'anthrarufine. Addition aux brevets n° 60855 et 81965. Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 97674, du 6 août 1897.)

La réaction de l'acide sulfurique fumant riche en anhydride sur l'érythrooxyanthraquinone, dans les conditions du brevet n° 67063, donne naissance, comme produit intermédiaire, à de l'anthrarufine. On peut isoler celle-ci en interrompant l'action en temps utile, la formation de l'anthrarufine étant relativement rapide alors que l'oxydation ultérieure se produit plus lentement.

Procédé de préparation de couleurs mordants au moyen de la dinitrodibromanthrachrysone. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 97287, du 27 juin 1897.)

Le dibromure de dinitro-anthrachrysone que l'on obtient suivant les données des brevets 77179 et 78642 donne, par réduction, des couleurs mordants peu solides qui, par ébullition avec des lessives alcalines caustiques ou carbonatées se métamorphosent en nouveaux colorants bleus et bruns, d'un grand intérêt technique.

Le colorant bleu est à l'état sec, sous forme d'une poudre bleue-noire, soluble dans l'acide acétique en violet, dans l'eau, l'acide sulfurique concentré ou les alcalis étendus en bleu. Un excès d'alcali précipite des flocons bleus du sel alcalin. L'acide colorant est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le benzène, la ligroïne, l'acétone.

La matière colorante en pâte monte sur les mordants (alumine ?) en bleu très vif. En développant ensuite au fluorure de chrome, le bleu vire au bleu-rougeâtre.

Le colorant brun est, à l'état sec, en poudre brune, soluble dans l'eau et les alcalis étendus en brun. Il épuise bien sur bains acides et, développé au fluorure de chrome, fournit un brun franc très nourri, développé au bichromate un brun plus jaunâtre. Il monte également sur fibre préalablement mordancée.

Matières colorantes polyazoïques, Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 97437, du 26 janvier 1893.)

Les colorants polyazoïques du brevet n° 84079 du type :

```
            / Acide amidonaphtol disulfonique H
p-diamine <
            \ Chrysoïdine.
```

s'obtiennent plus pures et par une réaction nette sans produits accessoires lorsqu'on modifie la suite des réactions décrites dans le dit brevet.

Au lieu de faire agir le produit intermédiaire, combinaison de la p-diamine et de l'acide H avec la chrysoïdine, on prépare la combinaison :

```
            / Acide amidonaphtol disulfonique H
p-diamine <
            \ m-diamine.
```

sur laquelle on fait agir le diazoïque constituant de la chrysoïdine.

L'acide H peut être remplacé dans ces réactions par d'autres acides amidonaphtolsulfoniques sans modification essentielle de la nuance et des propriétés des colorants obtenus qui teignent en brun ou noir bleuté très couvrant.

Couleurs aziniques basiques rouges et violettes. Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 97594, du 24 février 1895.)

Le brevet 81963 décrit des couleurs aziniques basiques formées par l'action des p-nitrosodérivés des amines aromatiques secondaires ou tertiaires sur la phényl-p-amido-o-toluidine.

L'objet du présent brevet est la préparation de couleurs analogues par l'action des mêmes p-nitrosodérivés sur la benzyl-p-amido-o-toluidine (benzyl-m-toluylènediamine.

Ces colorants offrent les mêmes propriétés générales que ceux du brevet 81963, solidité à la lumière, aux alcalis, au savon, mais ils s'en distinguent avantageusement par leur plus grande solubilité.

Procédé de préparation de sulfoconjugués des colorants amidés du groupe alizarine. Addition au n° 72204. — Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 97637, du 19 novembre 1893.)

Les couleurs résultant de l'action de l'ammoniaqne sur des dérivés poly-oxyanthraquinoniques, suivant le procédé du brevet principal peuvent être transformées en acides sulfoconjugués :

1° Par un traitement avec les agents habituels de sulfoconjugaison ;

2° Ou obtenus directement par l'action de l'ammoniaque sur les poly-oxy-anthraquinones sulfoconjuguées.

La sulfoconjugaison s'effectue, en général, très aisément avec 2 à 5 parties d'acide sulfurique moyennement fumant, à la température du bain-marie. Les acides sulfoniques formés sont pour la plupart très solubles dans l'eau ; ou les isole par précipitation de leurs sels par le chlorure de sodium ou de potassium. Ils teignent la laine mordancée en nuances en général plus vives et plus verdâtres que les colorants non-sulfoconjugués. Leur grande solubilité les rend surtout précieuses pour l'impression de la laine.

Lorsqu'on emploie la seconde voie indiquée, action de l'ammoniaque sur les poly-oxyanthraquinones sulfoconjuguées, on prépare celles-ci suivant les instructions des brevets 63692-62505 et 69934, et on les traite par l'ammoniaque dans les conditions du brevet 72204.

Procédé de préparation de couleurs bleues et vertes, solides aux alcalis, du groupe du tri-alphylméthane. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 97638, du 17 juin 1897.)

Les nouveaux colorants, bleus et verts, solides aux alcalis, de la série du triphénylméthane, s'obtiennent par l'action d'un tétralcoyldiamidobenzhydrol sur un acide m-alcoyloxysulfonique comme :

l'acide m-méthoxybenzènesulfonique ;
l'acide $\alpha_1\beta_2$ méthoxynaphtalinesulfonique ;
l'acide $\alpha_1\beta_2\beta_3$ méthoxynaphtalinedisulfonique ;
l'acide $\alpha_1\beta_2\alpha_4$ méthoxynaphtalinedisulfonique.

Le produit de condensation, leucobase triphénylméthanique, est oxydé par les moyens connus et la matière colorante formée est solubilisée par sulfoconjugaison s'il y a lieu. Cette dernière opération est inutile lorsque le constituant est un acide disulfonique. La sulfoconjugaison peut d'ailleurs précéder l'oxydation.

La condensation s'effectue sous l'action d'acide sulfurique concentré. Comme agent d'oxydation, nous employons de préférence le peroxyde de plomb.

Préparation de couleurs basiques du groupe des rosindulines. F. Kehrmann et A. Walty, à Genève. — (Br. allemand, 97639, du 13 juillet 1897.)

Les flavindulines, obtenues par condensation de la phénanthrènequinone avec des alcoyl-o-diamines, réagissent facilement avec les bases-amines. L'hydrogène situé dans le noyau benzène ou naphtaline en para, par rapport à l'azote azinique, est remplacé dans cette réaction par un reste d'amine.

Comme procédé général, nous recommandons d'ajouter à la solution alcoolique d'un sel, de préférence du chlorhydrate, de la flavinduline, un excès de l'amine employée et d'agiter la liqueur par un courant d'air jusqu'à parfaite formation de la couleur.

Les nouveaux colorants se présentent en poudres cristallines rouges ou bleu foncé, qui cristallisent, en général, fort bien dans l'alcool. Ils sont bien solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique étendu et teignent la soie, la laine, le coton mordancé ou non, en nuances variant de la teinte fuchsine au bleu, très solides aux acides et au savon, moins résistantes à la lumière.

Couleurs teignant sur mordants, dérivées des fluorescéines substituées. Addition au n° 86225. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 97640, du 2 novembre 1897.)

Nous avons montré (brevet n° 86225), que les colorants dérivés des fluorescéines substituées, colorants teignant sur mordants, chauffés avec de l'acide sulfurique étendu se transforment en couleurs de nuances plus verdâtres et solides au foulon.

On arrive au même résultat lorsqu'on traite les produits obtenus par l'action de l'acide sulfurique à 100 $^0/_0$ sur les fluorescéines substituées par des lessives alcalines.

Procédé de fabrications d'articles teints en indigo avec enlevages. Badische anilin und sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand, 97593, du 18 août 1897.)

Sur une étoffe de coton ou lin teinte en bleu cuvé, on imprime une préparation d'enlevage contenant, à côté de poudre de zinc et de bisulfite de sodium, de l'acétine et un colorant artificiel indifférent à ce milieu réducteur. Si l'on veut enlever en blanc, on n'ajoute naturellement aucun colorant au rongeant.

L'acétine agit dans ce cas, comme nous l'avons montré dans le brevet 37064 comme solvant pour la couleur artificielle : primuline, safranine, bleu Nil ou bleu de méthylène, phosphine.

Procédé de préparation d'amidobenzylalcools mono-alcoylés. Addition aux brevets nº 95184 et nº 96852. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, 97710, du 17 avril 1895.)

Lorsqu'on fait agir l'aldéhyde formique sur les sels des amines aromatiques primaires, on obtient des composés du type de l'alcool p-amidobenzylique. Si l'on traite de la même manière le sel d'une amine aromatique secondaire, c'est un alcool p-amidobenzylique mono-alcoylé qui prend naissance.

La réaction s'effectue simplement en faisant agir 1 molécule d'aldéhyde formique sur 1 molécule d'amine secondaire en milieu neutre ou acide.

Les alcools p-amidobenzyliques mono-alcoylés sont des composés solides, pour la plupart cristallisables. Ils se prêtent aux mêmes réactions que leurs analogues non alcoylés et se transforment, en particulier, avec grande facilité, en dérivés du diphénylméthane, par condensation avec une seconde molécule d'une amine aromatique.

Procédé de préparation d'acides oxynaphtindophénol thiosulfoniques ou de sulfures correspondants. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. allemand, 97675, du 22 octobre 1893.)

Par oxydation simultanée de dérivés de l'α_1 amido β_1 naphtol, en particulier de l'acide $\alpha_1\beta_1$ amido-naphtol β_3 sulfonique, avec un acide paradiaminethiosulfonique, un mercaptan ou un sulfure correspondant, on obtient des colorants du type acide oxynaphtindophénolthiosulfonique.

L'oxygène nécessaire peut être introduit dans la réaction en employant, au lieu d'amido-β-naphtol le nitrosodérivé correspondant, par exemple l'acide α_1 nitroso β_1 naphtol β_3 sulfonique.

Les oxynaphtindophénols soufrés ainsi obtenus sont directement utilisables en teinture ou impression ; on peut d'ailleurs, en les traitant par l'acide sulfurique concentré, les transformer en colorants bleus thiaziniques.

Couleurs disazoïques secondaires directes, préparées avec la nitro-m-phénylènediamine. FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 97714, du 12 juin 1897.)

On combine le diazodérivé de l'acide p-amido-azobenzolsulfonique avec la nitro-m-phénylènediamine. Le colorant disazoïque secondaire ainsi formé offre une affinité peu ordinaire pour la fibre végétale qu'il teint en nuances orangées jaunâtres vives, très nourries, solides aux acides, aux alcalis et à la lumière.

Au lieu de l'acide p-amido-azobenzolsulfonique, on peut partir de l'acide correspondant disulfoconjugué, par exemple du complexe :

acide disulfanilique — azo — aniline

ou d'autres acides amido-azoïques analogues dérivés de l'amido-azotoluène, du toluène-azo-aniline, du benzol-azo-crésidine, de l'acide salicylique-azo-paraxylidine, etc.

Procédé de préparation d'o et de p-nitrobenzylaniline et de ses homologues. FARBWERKE, anciennement, MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 98847, du 28 juin 1896.)

Lorsqu'on chlore (ou brome) incomplètement l'o ou le p-nitrotoluène à chaud, entre 120-180° avec ou sans concours d'un agent halogénant, on obtient un mélange de nitrotoluène (o ou p) inaltéré et de chlorure de nitrobenzyle (o ou p). En faisant agir sur un semblable mélange un excès d'aniline ou d'une amine homologue, — il convient qu'il y ait au moins 2 molécules d'amine en présence d'une molécule de chlorure de benzyle nitré, il se forme un mélange de chlorhydrate d'aniline, de nitrobenzylaniline et de nitrotoluène. On en élimine facilement le sel d'aniline par extraction à l'eau, entraîne le nitrotoluène par un courant de vapeur d'eau et obtient, comme résidu, la nitrobenzylaniline que l'on peut directement transformer en aldéhyde nitrobenzoïque suivant le procédé du brevet nº 91503.

On peut, de même, remplacer dans ces réactions les chlorures de benzyle nitrés par les bromures correspondants.

Dans la réaction entre le chlorure ou bromure de l'aniline, la moitié de cette dernière peut être remplacée par un alcali fixe caustique ou carbonaté, une terre alcaline ou par l'ammoniaque. Dans ce cas on opère en présence d'une quantité convenable d'eau.

Procédé de préparation de couleurs coton soufrées. FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 95918, du 20 septembre 1895.)

En chauffant à haute température les acides oxysulfoniques ou dioxysulfoniques de la série du benzène ou de la naphtaline avec du soufre et des sulfures alcalins, il se forme des colorants analogues à ceux décrits dans le brevet 97541, engendrés par l'action du soufre sur les acides amidosulfoniques correspondants (Voir le brevet suivant).

Ces colorants teignent le coton mordancé aussi bien sur bains froids qu'au bouillon. Les nuances qu'ils fournissent varient du brun foncé, brun-noir, brun olive ou bleu-noir, gris-noir et noir pur. Elles sont remarquablement solides aux alcalis, aux acides, à la lumière et au lavage.

Procédé de préparation de couleurs coton substantives soufrées, dérivées d'acides amido-sulfoniques. FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 97541, du 6 septembre 1895.)

En chauffant à haute température des acides amidosulfoniques de la série du benzène ou de la naphtaline avec du soufre et des alcalis ou des sulfures alcalins ou autres substances agissant de même, on obtient des couleurs offrant la propriété précieuse de teindre directement le coton, non seulement sur bains bouillants, mais encore à froid. Les nuances obtenues sont des bruns ou des noirs diversement teintés.

Procédé pour développer des teintes bleu foncé solides sur mordants mixtes au fer et chrome. Rolffs et Cie, à Siegfeld, près Siegburg. — (Br. allemand, 97686, du 29 juillet 1896.)

On mordance le coton successivement en oxyde de chrome, par exemple dans un bain d'oxyde de chrome en solution alcaline et ensuite en sel de fer, sel ferreux ou ferrique. La fibre ainsi préparée, teinte en bleu d'alizarine brillant ou prune, prend des nuances indigo très-solides.

Procédé pour transformer les amido-anthraquinones en oxy-anthraquinones. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 97688, du 18 août 1897.)

Sans l'action de l'acide nitreux les amido ou oxy-amido anthraquinones, en solution dans l'acide sulfurique concentré se métamorphosent facilement en dérivés hydroxylés correspondants. La manipulation est dans tous les cas la même : elle consiste à dissoudre l'amidodérivé dans l'acide sulfurique concentré, et à traiter cette liqueur avec une dose de nitrite ou de sulfate de nitrosyle équivalant au nombre des groupes amidés à transformer. On chauffe jusqu'à parfait dégagement d'azote, à des températures variables suivant les produits traités.

On a préparé jusqu'ici, d'après ce procédé : l'o-oxy-anthraquinone, la dioxy-anthraquinone, l'acide o-oxy-anthraquinonesulfonique, la purpurine et quelques-uns de ses acides sulfoconjugués.

Procédé de préparation de colorants de la série du trialphylméthane de nuances vertes ou bleues, solides aux acalis. Addition au n° 97638. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 97822, du 21 juillet 1897.)

Nous avons reconnu que les colorants dont le brevet 97638 décrit la préparation au moyen des tétralcoyldiamidobenzhydrols et des acides m-alcoyloxybenzènesulfoniques ou m-alcoyloxynaphtalinesulfoniques, peuvent s'obtenir aussi de la manière suivante : en condensant un tétralcoyldiamidobenzhydrol et un acide m-oxysulfonique comme :

L'acide m-oxybenzènesulfonique ;
L'acide $\alpha_1\beta_2$ oxynaphtalinesulfonique ;
L'acide $\alpha_1\beta_2\alpha_4$ oxynaphtalinesulfonique ;

on obtient un oxyleucodérivé. Le sel alcalin basique d'un semblable composé, traité par un éther alcoolique halogéné (chlorure de méthyle, éthyle, isoamyle, etc.,) donne une leucobase alcoylée que l'on oxyde et sulfoconjugue ou inversement.

Procédé de préparation de couleurs oxaziniques vertes acides. Levinsten (Limited) Crumpsall vale chemical Works, à Manchester. — (Br. allemand, 97875, du 10 août 1897.)

On fait agir le p-nitrosodérivé d'une amine aromatique secondaire ou tertiaire sur l'acide dioxynaphtalinesulfonique R dans le rapport d'une molécule d'acide pour 3 molécules d'un sel p-nitrosé. Il se forme des colorants oxyaziniques de nuances vertes bleues ou vertes pures.

La condensation s'opère en solution aqueuse ou acétique à l'ébullition. Il est avantageux d'opérer au réfrigérant à reflux.

Les nouveaux colorants égalisent bien, surtout sur laine mordancée au chrome. Les nuances obtenues sont absolument solides au foulage et à la lumière. Quelques-uns de ces pigments offrent aussi de l'intérêt pour l'indiennerie.

Procédé de préparation de sels diazoïques stables sous la forme solide. Léopold Cassella et Cie, à Francfort s-M. — (Br. allemand, 97933, du 22 juin 1897.)

On traite la solution dans l'acide sulfurique concentré d'une amine aromatique par l'acide nitreux gazeux ou dissous également dans SO^4H^2. On peut indifféremment ajouter la première à la seconde liqueur ou inversement. Le mélange est traité par une quantité de sulfate neutre, par exemple de sel de Glauber calciné telle qu'il fixe l'excès d'acide sulfurique à l'état de sulfate acide. La masse se concrète bientôt en un bloc solide que l'on concasse et qui représente le produit commercial. Celui-ci se dissout aisément dans l'eau en une liqueur limpide ; il est inaltérable à la chaleur et ne détonne pas sous le choc, quelque violent qu'il soit.

Procédé pour séparer l'o et le p-nitrobenzaldéhyde, sous forme de combinaisons benzylidéniques, des solutions aqueuses des sels des acides o et p-nitrobenzylidènanilinesulfoniques. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 97948, du 3 septembre 1897.)

On a décrit dans le brevet n° 93539, un procédé pour transformer par oxydation les acides o ou p-nitrobenzylanilinesulfoniques ou leurs homologues ou acides o ou p-nitrobenzylidènanilinesulfoniques correspondants. Par hydrolyse, au moyen d'acides minéraux dilués, ces derniers mettent en liberté l'aldéhyde o ou p-nitrobenzoïque que l'on extrait avec un solvant approprié, éther ou benzène.

Nous brevetons présentement un procédé permettant d'isoler plus facilement les aldéhydes nitrés. A cet effet, les solutions aqueuses des sels des acides nitrobenzylidènanilinesulfoniques sont additionnées de solutions de proportions équivalentes d'un sel d'amine aromatique primaire (aniline ou homologues). Il se forme, par double décomposition, une combinaison benzylidénique d'où l'hydrolyse par un acide minéral déplace directement l'aldéhyde. On a :

$$C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\CH:AzC^6H^4SO^3Na\end{cases} + C^5H^4AzH^2.HCl = C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\CH.Az.C^6H^5\end{cases} + AzH^2.C^6H^4SO^3H + NaCl.$$

On isole par simple filtration le sel d'aniline du composé benzylidénique qui, bouilli avec un acide minéral se dédouble suivant l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\CH.Az.C^6H^5\end{cases} + H^2O + HCl = C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\COH\end{cases} + C^6H^5AzH^2.HCl.$$

en produits qui se séparent mécaniquement sans concours d'aucun solvant.

Procédé pour séparer l'aldéhyde p-chlorbenzoïque de mélanges d'aldéhydes o et p-chlorbenzoïques, avec production simultanée d'acide o-chlorbenzaldéhyde-m-sulfonique, GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, Bâle. — (Br. allemand, 98229, du 6 avril 1897.)

Le procédé repose sur ce fait que, dans des conditions données, l'aldéhyde o-chlorbenzoïque se transforme quantitativement en un dérivé sulfonique soluble à l'eau, tandis que l'aldéhyde p-chloré n'est pas altéré. On réalise cette séparation en chauffant pendant longtemps vers 85° environ, le mélange technique des deux aldéhydes avec de l'acide sulfurique fumant jusqu'à disparition de l'isomère ortho.

Le produit de la cuite est versé sur de la glace et l'aldéhyde p-chlorbenzoïque est isolé soit sous forme solide, par filtration, soit par extraction au moyen d'un solvant ou entraînement par un courant de vapeur d'eau. Il suffit d'une cristallisation dans l'alcool pour l'obtenir pur, fondant à 47°,5.

L'acide o-chlorbenzaldéhyde-m-sulfonique resté dans les liquides-mères est transformé en sel barytique d'où il est facile de l'isoler à l'état pur. Cet acide est extrêmement soluble ainsi que tous ses sels. En concentrant sa solution aqueuse dans le vide sur de l'acide sulfurique, il se prend en une masse cristalline feuilletée.

Procédé de préparation de couleurs bleues et vertes, solides aux alcalis, de la série du trialphylméthane. Addition aux brevets 97638 et 97822. FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 98012, du 14 novembre 1897.)

Par extension du procédé de notre brevet principal, nous avons préparé de nouveaux colorants dérivés du triphénylméthane en partant des p-diamidobenzhydrols substitués qui, en même temps que des groupes d'alcools gras contiennent des restes benzyliques.

Les colorants les plus intéressants de cette série ont été obtenus avec les leucobases provenant de la condensation :

Du dibenzyldiéthyl-p-diamidobenzhydrol symétrique avec l'acide m-méthoxybenzènesulfonique ;
Du dibenzyldiméthyl-p-diamidobenzhydrol symétrique avec l'acide m-méthoxylbenzènesulfonique ;
Du benzyltriméthyl-p-diaminobenzhydrol avec l'acide $\alpha_1\beta_2\beta_3$ méthoxynaphtalinedisulfonique.

Couleurs bleus azotées de la série de l'anthracène. Addition au brevet n° 95547. FARBENFABRIKEN, anciennement FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 98011, du 19 septembre 1896.)

Les mono-anilidoleuco-oxyanthraquinones du brevet 93223 traitées par des agents oxydants dans les conditions du brevet 95547, donnent naissance à des couleurs qui teignent directement la laine chromée en nuances bleues. Ces couleurs peuvent d'ailleurs être solubilisées par sulfoconjugaison.

Couleurs amido-azoïques obtenues avec l'acide amidonaphtolsulfonique G du brevet n° 53076. Addition aux brevets 91283 et 96496. — FARBWERKE, anciennement MEISTER. LUCIUS et BRUNING, à Hoechst s/M. — (Br. allemand, 98073, du 21 décembre 1897.)

On obtient des colorants très solides au foulon, en combinant avec l'acide amidonaphtolsulfonique, dans les conditions spécifiées dans notre brevet principal et ses premières additions, n°s 91283 et 95856, le diazodérivé de l'acide p-nitraniline-m-sulfonique.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. THABUIS.

Production de nouveaux polyazoïques, par SOCIÉTÉ ROD. GEIGY, à Bâle, cert. d'addition au brevet pris le 27 septembre 1897. — (Br. 270151. — 5 janvier 1898. — 25 avril 1898.)

Objet du brevet. — Extension de la réaction indiquée dans le brevet principal à un certain nombre d'amines, de phénols, etc. Suit l'énumération de ces produits.

Production de nouvelles matières colorantes à l'aide de dérivés de la β-oxynaphtoquinone et des hydrazines, par SOCIÉTÉ ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION. — (Br. 273967. — 11 janvier 1898. — 28 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'acide β-oxy-α-naphtoquinonesulfonique sur des hydrazines telles que la phénylhydrazine et ses acides sulfoniques, etc.

Description. — *Exemple* : 27,6 kil. de sel sodique de l'acide β-oxy-α-naphtoquinonesulfonique dans 840 litres d'eau à 60°C. Ajouter 17,8 kil. d'acide phénylhydrazinesulfonique dans 500 litres d'eau et 14 kilogrammes d'acétate de soude. Chauffer à 40-45° pendant six heures, puis à 80°C. et précipiter par le chlorure de sodium. Teint la laine en bain acidulé en jaune intense et brillant.

Procédé de fabrication de nouvelles couleurs d'alizarine, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD, jeune, cert. d'add. au brevet, pris le 20 septembre 1897. — (Br. 270887. — 7 février 1898. — 20 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer au lieu de l'acide dichloroanthrachrysonedisulfonique l'acide dinitroanthrachrysonedisulfonique avec des combinaisons amidées aromatiques.

Description. — 5,66 kil. de sel acide de soude de l'acide dinitroanthrachrysonedisulfonique sont dissous dans 100 kilogrammes d'eau et chauffés au bain-marie avec une solution de 2,2 kil. d'ortho-amidophénol en ajoutant de l'acétate de soude. La couleur vire au vert au fur et à mesure que la réaction s'achève.

Aussitôt que la couleur ne change plus, la matière colorante est précipitée par du sel marin. Elle teint la laine en vert sur bain acide et mordant de chrome.

Transformation des diamines aromatiques primaires bidiazotables en produits monodiazotables à fonction acide et matières colorantes qui en découlent, par PRUD'HOMME, chimiste, à Paris. — (Br. 274473. — 28 janvier 1898. — 10 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer au moyen de la formaldéhyde et du bisulfite de soude ou de l'acide sulfureux à chaud ou à froid avec les proportions de réactif indiquées ou avec des variantes dans ces proportions : 1° les amines aromatiques primaires en nouveaux complexes insolubles dans l'eau (celui de l'aniline est soluble) solubles dans les alcalis et non diazotables. 2° Les diamines aromatiques primaires bidiazotables en complexes nouveaux sulfonés ou sulfurés, solubles dans les alcalis, insolubles dans les acides monodiazotables. 3° A copuler les dérivés monoazoïques, diazoïques ou monodiazoïques obtenus par l'action de l'acide nitreux sur ces nouveaux dérivés avec phénols, naphtols, amidophénols ou naphtols, amines primaires, secondaires ou tertiaires, ainsi que leurs dérivés sulfonés, carboxylés, et ceux qu'on obtient dans les paragraphes 1 et 2.

Description. — Exemple : On dissout dans 10000 litres d'eau du chlorhydrate de naphtylamine obtenu avec 143 kilogrammes d'α-naphtylamine et 400 kilogrammes d'acide chlorhydrique du commerce. On chauffe la solution à 70-75°C., on verse sans continuer à chauffer une solution de 150 kilogrammes de formaldéhyde commerciale à 40 % et 600 kilogrammes de bisulfite de sodium à 38°B. Laisser refroidir, filtrer et sécher après lavage sur le filtre. Le précipité jaune obtenu est soluble intégralement dans les alcalis Il ne se diazote pas, mais se colore légèrement par addition d'acide nitreux ou de nitrate de soude. On peut remplacer la naphtylamine par 184 kilogrammes de benzidine dissoute dans 600 litres d'acide chlorhydrique à 21°B. et on opère comme ci-dessus. Le précipité blanc-bleuâtre est dissous dans les alcalis et précipité par les acides. Les nouveaux produits dérivés des diamines se différencient des diamines point de départ par leur capacité de diazotation, moitié moindre. Ces diazos donnent, avec les amines phénols, des azoïques très solubles dans l'eau. Ex. : 3,750 kil. du complexe dérivé de la benzidine sont dissous dans un peu de soude étendue, on ajoute 710 grammes de nitrite de soude, puis un léger excès d'acide chlorhydrique, soit environ 2,500 kil. et de la glace, pour maintenir la température de 5 à 10°. Après une heure de contact, on verse la solution dans une solution alcaline de bisulfonaphtol sel R environ 2,600 kil. à l'état de sel sodique. On abandonne en agitant quelques heures, puis on précipite la matière colorante.

Production de nouvelles matières colorantes vertes, par Dr HUGO WEIL, chimiste, à Bâle, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 274505. — 29 janvier 1898. — 12 mai 1898.)

Objet du brevet. — Les verts trisulfoniques de la série du vert malachite obtenus avec l'acide paranitrobenzaldéhyde orthosulfonés sont de faibles colorants. On obtient cependant des colorants précieux en préparant des dérivés dont la constitution répond aux trois conditions suivantes : 1° La molécule doit contenir deux groupes sulfonés au lieu de trois. 2° Deux groupes benzyle. 3° De deux groupes benzyle l'un doit être sulfoné. — Les leucodérivés qui conduisent à ces colorants peuvent être préparés des deux façons suivantes : 1° En condensant une molécule d'acide paranitrobenzaldéhydesulfonique avec deux molécules d'éthylbenzylaniline ou méthylbenzylaniline, en sulfonant avec précaution, versant le produit obtenu dans l'eau, le disulfo se précipite tandis que le trisulfo reste en solution. 2° En condensant une molécule d'acide paranitrobenzaldéhydesulfonique avec un mélange d'éthylbenzylaniline ou de méthylbenzylaniline et une molécule d'acide éthylbenzylaniline sulfonique ou méthylbenzylsulfonique. Pour séparer le disulfo industriellement, on traite le produit par une solution de carbonate ou d'acétate de soude dans laquelle l'acide monosulfoné est insoluble, puis on précipite le disulfo par l'acide sulfurique étendu dans lequel l'acide sulfurique est soluble.

Description. — 25 parties du sel sodique de l'acide paranitrobenzaldéhyde orthosulfonique, 40 parties d'éthylbenzylaniline ou méthylbenzylaniline, 50 parties d'acide sulfurique à 30 % sont chauffées ensemble à 110°C. en agitant jusqu'à disparition de la base. On sépare la partie liquide de la partie solide et on sépare l'acide leucomonosulfonique qui est séché et pulvérisé, 15 parties de cet acide sont dissoutes à la température ordinaire dans 100 parties d'acide sulfurique à 100 % (acide monohydraté) et chauffées ensuite au bain-marie jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans une solution étendue de carbonate de sodium. Verser la masse dans 500 parties d'eau glacée, recueillir sur un filtre le précipité qui est l'acide disulfonique, laver le précipité avec précaution, car il se dissout peu à peu à mesure de sa purification (?) ensuite le précipité est pressé et séché. 24 parties de ce précipité sec sont dissoutes dans 550 parties d'eau additionnée de 3,5 kil. de carbonate de sodium ; aciduler avec 33 parties d'acide sulfurique à 10 %, chauffer à l'ébullition et oxyder avec 18 parties d'une pâte de peroxyde de plomb à 45 %. On filtre, on évapore ou bien on précipite le colorant avec le sel marin. La matière colorante forme une poudre broyée qui se dissout facilement dans l'eau. La couleur de la solution n'est pas altérée par les acides minéraux dilués, le carbonate de soude ou l'ammoniaque. Teint la laine en bain acide en nuances vertes résistant au foulon et aux alcalis. L'acide paranitrobenzaldéhyde se prépare en oxydant par le permanganate de potasse l'acide paradinitré stilbèneorthosulfonique ou l'acide dinitro stilbèneorthodisulfonique ou par nitration du chlorure de benzyle orthochloré, transformant le chlorure de benzylnitroorthochloré en nitroorthochlorobenzaldéhyde et en remplaçant le chlore par un groupe sulfo. Avec l'acide parachlorobenzaldéhyde orthosulfoné, la nuance est plus bleue.

Production de nouvelles matières colorantes trisazoïques teignant le coton sans mordant et donnant par développement sur la fibre des nuances bleues, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle. — (Br. 274751. — 7 février 1898. — 20 mai 1898.)

Objet du brevet. — Dans le brevet n° 236886 du 2 mars 1894, on prépare des matières colorantes noires polyazoïques en copulant en solution alcaline une molécule des colorants monoazoïques dérivés des acides diazonaphtolsulfoniques et des diamines et dioxydérivés de la série aromatique avec une molécule des tétrazos des paradiamines et en combinant le produit intermédiaire obtenu, lequel renferme encore un diazo libre avec une molécule d'acide nigrotinique. Les monoazoïques dérivés des diazonaphtol-

sulfos et de la paracrésidine, de la paraxylidine, de l'acide naphtylaminesulfonique 1 : 6 de Clèves, de l'acide naphtylaminesulfonique 1 : 2 sont susceptibles des opérations analogues et donnent avec les tétrazos des produits intermédiaires qui, copulés avec 1 molécule d'un dérivé naphtalique produisent de nouveaux colorants trisazoïques teignant directement le coton sans mordant en violet, noir, gris, mais sans valeur technique. Cependant, diazotés sur fibre à la manière ordinaire et développés sur la fibre à l'aide du β-naphtol, ils fournissent des colorants violet-bleu très solides à la lumière et au lavage. Pour obtenir des nuances bleues pures, il faut développer avec un naphtol ou un sulfo ou carboxylé de naphtol, et non avec des acides amidonaphtolsulfo qui contiennent un amido diazotable et fourniraient du noir au lieu du bleu pur. Les nouvelles matières colorantes développables sur fibre répondent à la formule générale suivante :

Az — A — Az = Az. — Amine aromatique du type paracrésidine
||
Az — P — Az = Az. { Naphtol, ou un dérivé naphtolique ne renfermant pas de groupe amidé diazotable.

A désigne le radical de l'acide amidonaphtolsulfonique 2.8.6., ou de l'acide amidonaphtolsulfonique 2.8.3.6, et P une paradiamine telle que *a*). Benzidine, tolidine, diamidodiphénol éther, diamidodiphénylamine, l'éthoxybenzidine et *b*) paramidoacétanilide, paramidoacétotoluidide, paramidoacétocrésidine, paramidoacétnapthalide; acide amidoacétnaphtalidesulfonique, 1 : 4, etc. Les amines du type de la paracrésidine sont les monoamines aromatiques primaires non substituées dans la position para, telles que paracrésidine, paraxylidine, amidoparachlorotoluidine, orthotoluidine, l'α-naphtylamine β-sulfonique, amidonaphtol éther 1 : 2. Enfin, par naphtol ou dérivés du naphtol ne renfermant pas de groupes amidé diazotables, on entend le β, l'α-naphtol, les acides naphtolsulfoniques 1 : 4, 1 : 5, 2 : 6, 2 : 7, le β-naphtol disulfoné, le chloronaphtol 1 : 8 disulfoné, l'alkyloxynaphtol 1 : 8 disulfoné, dioxynaphtaline 1 : 8 disulfo ou monosulfoné, l'acide amidonaphtoldisulfo alkylé, l'acide amidonaphtolsulfo-p-alkylé, l'acide β-oxynaphtoïque, les acides α et β dioxynaphtoïques monosulfonés.

Description. — Exemple : 34,1 kil. de sel sodique de l'acide amidonaphtoldisulfonique 2 : 8 : 3 : 6 sont diazotés avec 6,9 kil. de nitrite de sodium; ajouter à la solution refroidie 13,7 kil. de paracrésidine dans 200 litres d'eau, 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 1,1 de densité, additionner d'acétate de sodium pour neutraliser, laisser en repos 12 heures; le colorant se précipite en partie, on peut le précipiter complètement par le sel de cuisine, ou bien, on emploie directement la liqueur.

Pour cela, ajouter 40 kilogrammes de carbonate de soude pour dissoudre complètement le colorant; refroidir et faire couler la dissolution du tétrazo de 18,4 kil. de benzidine. Le produit intermédiaire se sépare.

La réaction étant terminée, on ajoute 25 kilogrammes du sel sodique de l'acide naphtolsulfonique 1 : 4 de Neville et Winther. Après 12 heures, on porte à l'ébullition et précipite par le chlorure de sodium. Teint directement le coton non mordancé en violet rouge noirâtre; diazotée sur la fibre et développée au β-naphtol, elle fournit un bleu marin rougeâtre très solide ressemblant à l'azobleudiamine.

2° 15 kilogrammes de paramidoacétaniline sont diazotés avec 6.9 kil. de nitrite de sodium et Q. S. d'acide chlorhydrique. Couler la solution dans une solution aqueuse de 24,5 kil. du sel sodique de l'acide naphtolsulfonique 1 : 4 et 20 kilogrammes de carbonate sodique. Abandonner au repos 12 heures, ajouter ensuite de la soude, assez pour qu'il en ait 5 °/₀ à peu près. Faire bouillir 2 à 3 heures, après quoi le colorant est séparé par le sel marin. On le dissout par ébullition, on diazote avec 6,9 de nitrite, on agite la masse quelques heures, on fait couler la dissolution alcaline du colorant monoazoïque obtenu avec le diazo de 24 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfonique A copulé avec 22,3 kil. d'acide naphtylaminesulfonique 1 : 6 de Clèves. Après 12 heures, on porte à l'ébullition et l'on précipite par le chlorure de sodium. Nuance bleu-indigo sur fibre, développée au naphtol.

On peut préparer les matières colorantes du présent brevet à l'aide du colorant disazoïque mixte ayant la composition suivante :

Paradiamine tétrazotée { Acide amidonaphtolsulfonique G, acide amidonaphtol disulfonique 2 : 8 : 3 : 6.
Naphtol, acide naphtolsulfonique, acide β-oxynaphtoïque, acide dioxynaphtoïque monosulfonique, acide dioxynaphtaline sulfonique, chloronaphtol 1 : 8 monosulfoné, etc., etc.

On diazote le disazo et on combine le dérivé diazoté en résultant avec la paracrésidine, paraxylidine, etc., etc.

Cert. d'add. au brevet précédent du 7 février. — (Br. 274751. — 8 mars 1898. — 22 juin 1898.)

Objet du brevet. — Les tétrazos résultant de la diazotation du produit de la saponification des colorants monoazoïques dérivés d'une molécule de paranitroacétanilide et homologues et d'une molécule d'acide amidonaphtolsulfonique 2.8.6 ou amidonaphtoldisulfonique 2 : 8 : 3 : 6. peuvent au lieu d'être copulés d'abord avec un monoamide primaire du type de la paracrésidine et ensuite avec un composé naphtalique ne renfermant pas de groupe amidé diazotable, être combinés d'abord avec un composé naphtalique ne renfermant pas de groupe amidé diazotable, et seulement après avec un monoamido composé du type de la paracrésidine. Ou bien, une molécule des tétrazos peut être combinée avec 2 molécules identiques ou différentes des monoamido composés primaires du type de la paracrésidine, une de ces deux molécules de monoamido dérivé primaire peut être remplacée par 1 molécule d'acide amidé nygrotinique, d'acide amidonaphtolsulfonique G ou d'acide naphtylaminesulfoné 1 : 2, de même la paracrésidine peut être remplacée dans tous les composés par une quantité équivalente d'acide naphtylamine sulfoné 1 : 2.

Procédé d'obtention de nouveaux colorants directs, cert. d'add. au brevet pris le 10 mars 1897, par Vidal, rep. par Thirion. — (B. 264867. — 11 mars 1898. — 16 juin 1898.)

Objet du brevet. — Chauffer le produit à une température plus élevée de manière à obtenir une nuance foncée, presque noire.

Description. — Chauffer à 160°-170°C. au bain d'huile dans une marmite en fer 17,300 kil. d'acide parasulfanilique, 11 kilogrammes de paramidophénol ; tenir la masse liquéfiée une heure à cette température et chauffer à 250°C. 4 à 5 heures. Laver le produit avec de la soude au 1/10.

Matières colorantes directes et leur fabrication, cert. d'add. au brevet pris le 11 mars 1897, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 264900. — 2 mars 1898. — 16 juin 1898.)

Objet du brevet. — Action du soufre et de la soude sur le colorant noir-bleu obtenu par la fusion prolongée à haute température de l'acide parasulfanilique avec le paramidophénol, en vue d'obtenir un colorant noir teignant les fibres végétales sans mordant.

Description. — On prend 28 parties du colorant, 25 de soude à 33 °/₀, on chauffe la masse à 170° et on y ajoute 6 kilogrammes de soufre.

Procédé de fabrication de matières colorantes jaunes tirant directement sur coton, par Société Farbenfabriken vormals Bayer, à Elberfeld (Allemagne), rep. par Thirion. — (Br. 275530. — 2 mars 1898. — 13 juin 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants jaunes pour coton en combinant les sels tétrazoïques de l'acide diamidodibenzyldisulfonique de la formule ci-contre avec une nitrométadiamine de la série de la benzine comme la nitro-métaphénylènediamine (1) ou la nitrométalobylènediamine (2).

AzH^2, SO^3H, CH^2 — CH^2, SO^3H, AzH^2

Description. — Diazoter 37 kilogrammes de l'acide indiqué, avec 14 kilogrammes de nitrite et 45 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 36,5 °/₀, faire couler, dans la solution, une solution bouillante de 35 kilogrammes de nitrométaphénylènediamine dans 150 litres d'eau et 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Maintenir la température du mélange pendant six heures à 60°C. filtrer, dissoudre le résidu resté sur le filtre dans le carbonate de soude en solution chaude. Précipiter le colorant par une solution chaude de sel marin. Teint le coton en jaune inaltérable aux alcalis et aux acides.

Préparation de colorants polyazoïques bruns teignant le coton sans mordant, par Société Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz, à Bâle. — (Br. 275733. — 8 mars 1898. — 18 juin 1898.)

Objet du brevet. — D'après le brevet 243735 du 18 décembre 1894, on obtient des colorants azoïques formés par l'action des diazos ou tétrazos sur colorants azodérivés d'une molécule des acides amidonaphtolsulfoniques diazotés et d'une molécule de métatoluydènediamine ou de métaphénylènediamine. Les colorants monoazoïques ne se combinent qu'avec un groupe diazo qui se fixe au radical de la métadiamine. Or, une molécule de ces colorants monoazoïques, spécialement ceux qui s'obtiennent en copulant l'acide β_1-α_4 amidonaphtol β_2-β_3 disulfonique diazoté (Brevet français, n° 201742) avec la métaphénylène ou métatoluylènediamine possédant la formule générale :

$$C^{10}H^4 \begin{cases} Az = Az - \text{métadiamine} \\ -OH \\ (SO^3H)^2. \end{cases}$$

désignés sous le nom de « colorants A », est susceptible de se combiner avec deux groupes diazoïques.

En copulant le colorant A d'abord avec un dérivé diazo comme l'acide 1 : 4 naphtylamine sulfonique diazoté et en faisant réagir le colorant disazoïque ainsi obtenu sur le produit intermédiaire formé par combinaison d'une molécule d'une paradiamine diazotée avec 1 molécule d'acide salicylique ou d'acide crésotique, il résulte des polyazos d'une grande valeur technique et teignant le coton non mordancé en nuances brunes foncées.

On peut changer le mode de copulation en combinant d'abord le colorant A avec le produit intermédiaire de la paradiamine diazotée, copulée avec l'acide salicylique, et en réagissant à la fin avec le diazo sur la matière colorante ainsi formée. Les colorants ainsi produits ressemblent par toutes leurs propriétés aux produits du premier procédé et n'en diffèrent que par leurs nuances un peu plus bleuâtres.

Description. — *Exemple* : 34 kilogrammes du sel sodique de l'acide β_1-α_4 amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique sont diazotés à la manière ordinaire avec 6,9 kil. de nitrite de sodium et la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique, de glace et d'eau représentant un volume total d'environ 500 litres. On ajoute 12,2 kil. de métatoluylènediamine dans environ 400 litres d'eau. Le colorant se dépose sous forme d'un précipité brun qui, après quelques heures, est dissous par addition de 4 kilogrammes de soude caustique et de 48 kilogrammes de soude Solvay. On refroidit la solution à 10° C, et on copule avec 29,400 kil. du diazo de l'acide 1 : 4 naphtylamine sulfonique suspendu dans 500 litres d'eau. Au bout de 2 à 3 heures, la réaction est terminée. La solution devient bleu rougeâtre. On copule ensuite avec le produit intermédiaire obtenu avec 18,4 kil. de benzidine diazotée avec 15 kilogrammes d'acide salicylique dissous dans 700 litres d'eau, 4 kilogrammes de soude caustiqne et 30 kilogrammes de soude Solvay ; bien remuer. Ce produit intermédiaire se dissout au bout de 12 heures, on chauffe à 40° C., pendant 6 heures, puis à l'ébullition. On précipite par le sel marin et sèche. Teint le coton non mordancé en bain neutre ou légèrement alcalin et additionné de sel ou de sulfate de soude, en brun foncé, solide à la lumière et au savon. Cette solidité devient presque absolue en traitant la teinture au bouillon avec 2 à 3 °/₀ de poids du coton, de bichromate de potasse ou de sulfate de cuivre ou leur mélange.

(1) *Ber.* VII, 12 9. — (2) *Ber.* VIII, 1211, vol. III, p. 229).

Nouvelles matières colorantes, dérivées des oxazines, et teignant du bleu violet au bleu-verdâtre, par Durand Huguenin et Cie, manufacturiers à Saint-Fons, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 275798. — 9 mars 1898. — 20 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nouveaux leucodérivés des oxazines, consistant à chauffer les oxazines, en particulier, les gallocyanines, violet solide B. S., Bleu gallamine de Geigy, etc., avec de l'acide sulfureux libre ou combiné en autoclave sous pression et à l'abri de l'air.

Description. — Exemple : Colorant dérivé de l'oxazine obtenue par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique (gallocyanine ordinaire) : En chauffant quelques heures, soit 4 à 5 heures, dans un autoclave avec agitateur et sous pression, à une température de 100° C. environ, 20 kilogrammes de gallocyanine ordinaire, 100 kilogrammes d'eau et 25 kilogrammes de sulfite neutre de sodium, on obtient un leucodérivé fournissant en impression et en teinture sur laine chromée des nuances plus bleues et plus vives, et sur coton chromé plus bleues que celles obtenues avec la gallocyanine bisulfitée (gallocyanine B. S.)

Si on chauffe 20 kilogrammes de gallocyanine ordinaire avec 100 kilogrammes d'eau et 18 kilogrammes de bisulfite à 40° B., on obtient un nouveau colorant donnant sur chrome une nuance bleue, tandis que la gallocyanine B. S. donne une nuance violette.

En ajoutant en plus 7 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 30 $^0/_0$ le leucodérivé donne encore des nuances plus bleues que la gallocyanine bisulfitée (B. S.). En remplaçant dans le premier exemple l'eau par 200 kilogrammes de gallocyanine D. H. du commerce en pâte à 10 $^0/_0$, le leucodérivé donne avec mordants de chrome des nuances plus vives et plus fortes que la gallocyanine B. S.

Procédé de préparation de paranitroorthobenzaldéhyde et des matières colorantes qui en dérivent; par The Clayton aniline company limited, rep. par Lombard Bonneville. — (Br. anglais, 21825, du 23 septembre 1897. — (Br. 275967. — 15 mars 1898. — 23 juin 1898.)

Objet du brevet. — L'acide paranitrotoluènesulfonique (ortho) en solution aqueuse donne, suivant les conditions de l'acide dinitrodiphényléthanedisulfonique

$$4 : 2 : 1\ AzO^2(SO^3H)C^6H^3 - CH^2 - CH^2C^6H^3(SO^3H)AzO^2\ 1 : 2 : 4$$

ou l'acide diphényléthylènedisulfonique

$$4 : 2 : 1\ AzO^2(SO^3H)(C^6H^3)CH = CH - (C^6H^2)(SO^3H)(AzO^2)\ 1 : 2 : 4$$

Par oxydation plus avancée de ce dernier, on obtient l'acide paranitrobenzaldéhydeorthosulfonique. Ce nouvel acide permet de préparer des matières colorantes du triphénylméthane et du pyrone par suite de la pésence d'un sulfo en ortho, par rapport au carbone méthanique résistant à l'action des alcalis.

Description. — Acide paranitrobenzaldéhydeorthosulfonique. — Dissoudre 20 kilogrammes de dinitrodiphényléthylènedisulfonate de sodium dans au moins 26 litres d'eau chaude. La solution est refroidie au-dessous de 10° C. Introduire 150 litres de solution froide de 8,750 kil. de permanganate de potassium pendant que l'on agite vigoureusement. On chauffe ensuite légèrement le mélange et on filtre pour séparer le bioxyde de manganèse. On concentre, neutralise avec l'acide chlorhydrique jusqu'à séparation du sel sodique de l'acide paranitrobenzaldéhydeorthosulfonique par refroidissement, sous forme de cristaux fins, facilement solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool.

Cet acide se condense facilement avec les amines secondaires ou tertiaires aromatiques pour donner des dérivés du triphénylméthane allant du vert au vert bleuâtre. Il se condense également avec les métaamidophénols, et les acides déhydroxydiamidonitrophénylméthaneorthosulfoniques obtenus, soumis à l'action d'agents déshydratants comme l'acide sulfurique, s'anhydrisent pour donner les acides oxydiamidonitrophénylméthanesulfoniques alcoylés.

Exemple : Dissoudre 25 kilogrammes de sel de sodium de l'orthosulfoparanitrobenzaldéhyde dans 150 litres d'eau et 10 litres d'acide chlorhydrique à 33 $^0/_0$. On ajoute 58 kilogrammes d'acide éthylbenzylanilinesulfonique et on porte à l'ébullition pendant 24 heures. On dilue ensuite avec de l'eau à 2 000 litres, on ajoute 10 kilogrammes d'acide sulfurique et on oxyde à froid en ajoutant une pâte contenant 25 kilogrammes de bioxyde de plomb. On filtre pour séparer le sulfure de plomb et la solution neutralisée avec l'ammoniaque est évaporée à siccité. Teint la laine en vert bleu résistant à l'action des alcalis.

Procédé de fabrication de matières colorantes teignant sur mordants et solubles dans l'eau dérivées des acides anthra et isoanthraflaviniques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 275993. — 15 mars 1898. — 25 juin 1898)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer deux acides nouveaux isomères tétraoxyanthraquinonedisulfoniques dérivant des acides anthra et isoanthroflaviniques : 1° En transformant à l'acide de l'acide sulfurique fumant les acides anthra et isoanthraflaviniques en disulfos ; 2° en préparant les acides dinitrodisulfoniques par nitration des disulfos ; 3° en transformant les nitrodérivés en amidodérivés, et ces derniers en tétraoxyanthraquinonedisulfos par des agents oxydants.

Description. — Exemple : 10 parties d'acide anthraflavinique sont introduites dans 80 à 100 parties d'acide sulfurique fumant à 10-20 $^0/_0$ d'anhydride et chauffées jusqu'à solution dans l'eau (110-120° C.). Sans isoler l'acide disulfonique formé, on fait couler lentement, après refroidissement, 2 molécules d'acide nitrique, le mieux sous forme d'acide à nitrer en remuant, puis on chauffe peu de temps à 40-60° C., pour achever la nitration, et l'on verse dans l'eau froide, filtre et précipite par le sel marin. L'acide dinitrodisulfoanthraflavinique est soluble dans l'eau en jaune brun qui tourne au jaune vert par les alcalis. Une forte addition d'acide minéral précipite l'acide de sa solution aqueuse. On réduit cet acide en diluant la solution ci-dessus dans l'eau, additionnée en chauffant peu à peu de la quantité calculée de chlorure d'étain, ou autre agent de réduction ; la liqueur devient peu à peu rouge-bleu intense, puis on précipite par le chlorure de potassium. On obtient d'une manière analogue le dérivé de l'acide isoanthraflavinique.

Pour transformer les amidoacides en tétraoxyanthraquinonedisulfos, on les dissout dans une quantité suffisante d'eau chaude acidulée et on additionne en remuant d'une quantité correspondant à 2 ou 3 molécules de peroxyde de plomb ou de manganèse, le mieux sous forme d'une pâte fine. La couleur bleue de l'acide amidé disparaît rapidement en chauffant, tandis qu'une teinte jaune orangé apparaît. La réaction étant terminée, on précipite par le sel marin ou le chlorure de potassium. On peut dissoudre l'acide diamidé dans 20 fois son poids d'acide sulfurique concentré et ajouter 2 molécules de bioxyde de manganèse. On peut encore oxyder l'acide dissous dans l'eau chaude, au moyen de sel ferrique.

Procédé de préparation de matières colorantes de la série du triphénylméthane et de produits intermédiaires, par The Clayton aniline company limited, rep. par Lombard Bonneville. — (Br. 276007. — 16 mars 1898. — 25 juin 1898.)

Objet du brevet. — Dans les leucocomposés obtenus par la condensation de l'acide paranitroorthosulfobenzaldéhyde avec les amines secondaires ou tertiaires ou leurs sulfodérivés, si on remplace le groupe nitré par des groupes amines, alphylamines, acylamines, hydroxylés, alcoylés, oxyalcoylés, chlorés, sulfonés, on obtient des colorants plus bleus et plus purs, à l'exception des dérivés hydroxylés qui rougissent par les alcalis. Tous ces colorants sont, grâce au groupe sulfo qui est en ortho par rapport au carbone méthanique, d'une stabilité remarquable vis-à-vis des alcalis. Ces matières colorantes qui renferment dans le même noyau benzénique, à côté du groupe sulfo en ortho, un autre ou ce même groupe en para vis-à-vis du carbone méthanique, ou plutôt les aldéhydes qui servent à leur préparation, peuvent encore s'obtenir par deux autres méthodes — *a*). On peut, au moyen de l'aldéhyde benzoïque paranitroorthosulfonée, préparer les orthosulfobenzaldéhydes parasubstituées. Le paramidodérivé préparé au moyen du paranitrodérivé peut être copulée avec les amines aromatiques secondaires et tertiaires ou leurs sulfos, et donner les mêmes leucocomposés que la réduction des leuconitrés. La paramidoorthosulfobenzaldéhyde peut servir à préparer les aldéhydes paramidosubstituées alcoylées, hydroxylées, sulfinées en para. — *b*) On peut oxyder les dérivés parasubstitués symétriques du stilbèneorthosulfoné dont les radicaux substitués en para ne sont pas facilement oxydés par les permanganates en solution aqueuse

$$RC^6H^3(SO^3H)CH = CHC^6H^3(SO^3H)R = 2C^6H^3(SO^3H)(R)(CHO)$$

Quand les groupes substitués en para sont sulfoniques (SO^2H), ils sont oxydés en même temps et l'on obtient directement les benzaldéhydes orthoparadisulfonées ; on peut, parmi les composés du stilbène, employer d'autres dérivés substitués en para. On peut préparer ces composés parasubstitués en substituant certains radicaux à l'hydrogène des groupes amidés ou en remplaçant ces groupes amidés par d'autres groupes ou d'autres atomes. Les aldéhydes préparées par ces différentes méthodes sont condensées à la manière ordinaire en solution aqueuse légèrement acide avec deux molécules identiques ou différentes des amines aromatiques, secondaires ou tertiaires, ou de leurs sulfos comme la diméthylaniline et ses homologues. Si la condensation a lieu avec des amines benzoylées non sulfonés, il peut être nécessaire ou avantageux de sulfoner les leucobases avant leur oxydation en matières colorantes. Cette oxydation peut avoir lieu au moyen des peroxydes de plomb ou de manganèse, du perchlorure de fer, du bichromate de potasse ou autres. La réduction des leucocomposés nitrés obtenus en condensant la paranitroorthosulfobenzaldéhyde avec les amines aromatiques alcoylées peut s'effectuer au moyen de zinc en poussière à l'ébullition ou avec des solutions de sulfite ou de bisulfite de sodium.

Description. — 24 kilogrammes de tétraméthyldiamidoparanitroorthosulfotriphénylméthane obtenu en condensant 1 molécule de paranitroorthosulfobenzaldéhyde avec 2 molécules de diméthylaniline sont placés dans 100 litres d'une solution de bisulfite de soude à 20 $^0/_0$ portés à l'ébullition. Le leuco se dissout au fur et à mesure de sa réduction. On chasse, quand elle est terminée, l'acide sulfureux par l'acide sulfurique. Le leucoamine donne par oxydation un bleu rougeâtre résistant à l'action des alcalis.

Pour préparer la parabenzylaminebenzylaldéhydeorthosulfonée, on dissout 3 kilogrammes de dibenzyldiamidostilbènedisulfonate de sodium dans 300 litres d'eau chaude ; refroidir au-dessous de 10° C. On oxyde en versant lentement la solution froide de 1 kilogramme de permanganate dans 250 litres d'eau pendant que l'on agite bien. Abandonner quelque temps la liqueur brune pour que l'oxyde de manganèse se dépose ; on concentre après neutralisation par un alcali. On peut condenser cette solution en présence d'un acide minéral avec les amines secondaires ou tertiaires ou leurs sulfos.

En traitant l'acide diamidostilbènedisulfonique par un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride à l'ébullition pendant quelques heures, on obtient le dérivé diacétylé. On oxyde 20 kilogrammes du sel de soude de cet acide dans l'eau avec 8 kilogrammes de permanganate. Les colorants obtenus avec le dérivé acétylé et les amines secondaires ou tertiaires sont bleu rougeâtre, solides aux alcalis, mais peu brillants. On obtient des dérivés hydroxylés des leucocomposés ci-dessus en chauffant leurs diazos. Les colorants sont alors sensibles à l'action des alcalis qui les rougissent. Mais ce désavantage disparaît si on remplace les hydrogènes hydroxylés par des radicaux alcooliques, etc. *Exemple* : On diazote à 0° C. avec 18 litres d'une solution de nitrite à 10 $^0/_0$, 11,200 kil. de tétraméthylparatriamidoorthosulfotriphénylméthane dissous dans 500 litres d'eau et 15 litres d'acide chlorhydrique à 33 $^0/_0$. On chauffe pour décomposer le diazo. On peut préparer la paraoxyorthosulfobenzaldéhyde au moyen de la paramidoorthosulfobenzaldéhyde en diazotant et décomposant le diazo par ébullition et copulant avec 2 molécules identiques ou différentes d'une amine aromatique alcoylée en faisant bouillir 12 à 15 heures. On peut préparer l'éthoxybenzaldéhydesulfonée en diazotant l'acide diamidostilbènesulfo et séparant le tétrazo formé. Mettre en suspension dans l'alcool (200 litres) le tétrazo de 18 kilogrammes de l'acide, chauffer avec de la poussière de cuivre jusqu'à cessation de dégagement gazeux, distiller l'alcool, précipiter le cuivre par l'hydrogène sulfuré, filtrer, évaporer à sec. L'acide paradiéthoxystilbènedisulfonique obtenu (13 kilogrammes) est dissous dans 500 litres d'eau et oxydé à 5-10° C. par 5 kilogrammes de permanganate dans 500 litres d'eau. L'aldéhyde obtenue est copulée avec une base secondaire ou

tertiaire aromatique. Le leuco est oxydé et teint la laine et la soie sur bain acide en bleu verdâtre très résistant aux alcalis.

On peut obtenir les leucoparahalogénés au moyen de leucoparamines, au moyen de la méthode de Gattermann et Sandmeyer, en chauffant le diazo des amines avec du cuivre en poudre ou des sels de sous-oxyde de cuivre. La paramidobenzaldéhydeorthosulfonée peut être transformée en chlorosulfobenzaldéhyde par la méthode indiquée ci-dessus. *Exemple* : On diazote le diamidostibèneorthosulfo ; le tétrazo de 25 kilogrammes de cet acide est réduit par 8 kilogrammes de cuivre en poussière. La solution de dichlorostilbène après séparation du cuivre est oxydée directement et l'aldéhyde copulée avec les amines, etc. Si on fait passer un courant d'acide sulfureux en ajoutant lentement du cuivre dans la solution du tétrazo de l'acide diamidostilbènedisulfonique, on obtient l'acide stilbènedisulfoniquedisulfoné qui, oxydé, donne la benzaldéhyde orthoparadisulfonée que l'on copule avec les amines aromatiques.

Procédé pour la préparation de l'indigo et de ses dérivés ainsi que des matières premières pour la préparation des dites substances, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 276199. — 22 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — 1° L'orthotolylglycine (Mauthner et Sinda, *Monatsh.*, 9, p. 727), ne se laisse pas transformer par oxydation en acide carboxylé, cependant les dérivés acidylés de cette glycine peuvent se transformer en acide carboxylique ; 2° Cet acide, traité par les agents déshydratants agissant doucement, peut se transformer en indigo à une température relativement basse.

Description. — Délayer 20,7 kil. d'acétoorthotolylglycine dans 500 litres d'eau. On ajoute à une température de 80° C., 40 kilogrammes de permanganate de potasse. L'oxydation est achevée en peu de temps. Quand la liqueur est décolorée, on acidule par l'acide sulfurique. L'acétylorthotolylglycine est en cristaux fusibles à 210° sans dégagement d'acide carbonique. Si on prend le dérivé benzylé, on peut oxyder aux hypochlorites ou autres oxydants. Le dérivé acétylé carboxylé ainsi obtenu traité par l'anhydride acétique, perd de l'acide carbonique et donne un dérivé acétylé d'un leucocomposé de l'indigo, à une température inférieure à 100° C. La substance est probablement un dérivé diacétylé de l'indoxyle :

$COCH^3$ — Az — CH — C — $COCH^3$

qui, traité par les lessives alcalines, est saponifié et donne par oxydation de l'indigo. Ce dérivé biacétylé est en aiguilles jaunâtres fusibles à 84° C. On ajoute 1 partie du sel de soude neutre de l'acide phénylglycineorthocarboxylique dans 5 parties d'anhydride acétique. On chauffe au bouillon en ayant soin de bien agiter ; lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on chasse l'excès d'anhydride par distillation (il est avantageux d'opérer dans le vide). On chauffe le résidu avec 8 parties de lessive de soude à 10 $^0/_0$ jusqu'à ce que toute la masse soit entrée en solution. On dilue avec 80 parties d'eau froide et l'on fait passer un courant d'air jusqu'à ce que la séparation de l'indigo soit terminée.

Procédé de fabrication de nouveaux dérivés de l'alizarine et de ses analogues. Cert. d'add. au brevet pris le 23 juin 1890, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 206564. — 23 avril 1898. — 25 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Lorsqu'on traite les oxyanthraquinones avec de l'acide sulfurique fumant à très haut degré de concentration, on obtient des matières colorantes plus bleues que celles obtenues avec les matières premières. La réaction est beaucoup plus rapide si on opère en présence du brome. Il y a en même temps substitution bromée.

Description. — *Exemple* : 14 kilogrammes de brome sont introduits dans un mélange de 20 kilogrammes d'alizarine et 400 kilogrammes d'acide sulfurique à 80 $^0/_0$, il se dégage de l'acide bromhydrique. La couleur devient bleu violet. On verse sur de la glace, on redissout dans alcali et précipite par un acide. Le colorant teint la laine chromée en vert bleuâtre. Avec l'anthrachrysone, 20,400 kil. d'acide sulfurique à 80 $^0/_0$ et 12 kilogrammes de brome, on obtient un colorant teignant la laine chromée en bleu pur.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl.

Perfectionnements dans la production de réserves blanches ou colorées sur fond de noir d'aniline, par Ernest Bentz, à Manchester. — (Br. anglais, 10213. — 24 avril 1897. — 24 mai 1898).

Objet du brevet. — Production de réserves en fixant sur la fibre des oxydes, hydroxydes ou carbonates de calcium, de cadmium, de zinc, de plomb soit seuls s'il s'agit d'une réserve blanche, soit mélangés avec une matière colorante azoïque insoluble, produite sur fibre, dans le cas de réserves colorées.

Les réserves sur fond noir d'aniline sont obtenues ainsi : les tissus sont foulardés en β-naphtol à la manière ordinaire, puis séchés et imprimés avec des solutions convenablement épaissies de para ou méta-nitraniline, α ou β-naphtylamine, etc., auxquelles on a soin d'ajouter un sel métallique comme il est dit plus haut ; par exemple, du chlorure, nitrate, acétate de magnésie, calcium, etc. Les pièces sont séchées et passées par un bain convenable, à la fois pour enlever l'excès de β-naphtol et pour, en même temps, produire la précipitation des hydroxydes sur la fibre. Par exemple, dans le cas de sels de calcium, baryum, strontium, les pièces sont passées par un bain de carbonate de soude, ou de potasse, dans le cas de sels de magnésium elles sont passées par un bain de soude ou potasse caustique, ou de silicate, zincate, aluminate, ou stannate de ces bases.

Les tissus sont ensuite bien rincés, séchés et foulardés en bain pour noir d'aniline ; le noir ne se produit qu'aux endroits où il n'y a pas de précipités d'oxydes métalliques.

Préparation de sels de diazoïques stables, par Leopold Cassela, à Francfort s/Mein. — (Br. anglais, 15353. — 26 juin 1897. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — Production de sels de diazoïques stables en diazotant les amines en solution sulfurique concentrée et transformant l'acide libre en bisulfate.

Description. — L'on sait que de nombreuses tentatives ont été faites pour obtenir des sels de diazoïques sous une forme stable, soit en y mélangeant diverses substances solubles ou insolubles, soit encore en les transformant en nitrosamines sous l'influence des alcalis.

La présente méthode consiste à diazoter les amines en solution dans l'acide sulfurique concentré, puis à ajouter suffisamment de sulfate de soude pour obtenir un mélange de sulfate du diazoïque et de bisulfate de soude.

Exemple : On fait passer un courant d'acide nitreux dans 80 parties d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il y en ait 10 parties d'absorbées. On introduit alors lentement et en ayant soin de refroidir 30 parties de p-nitraniline, puis à la solution claire, on ajoute 120 parties de sel de Glauber anhydre. La masse se solidifie après peu de temps : elle est réduite en morceaux, ou pulvérisée.

Remarque. — Il est probable que c'est ce produit qui constitue le *Nitrazol C.* de la maison Cassella. Voir brevet français correspondant. *Moniteur scientifique* 1898, brevets p. 63.

Production de matières colorantes, par Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais, 15478. — 29 juin 1897. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — 1° Production de nouveaux acides leuco-sulfoniques de la série du diphénylnaphtylméthane, contenant un groupe amidé en position ortho vis-à-vis du carbone central en condensant les diamidobenzhydrols alkylés avec des acides α-naphtylamine-sulfoniques qui lorsqu'ils sont combinés avec des diazoïques, fixent ces derniers dans la position ortho.

2° Production de nouveaux acides leucosulfiniques de la série du diphénylnaphtylméthane par diazotation des acides amidés cités précédemment et remplacement du groupe azo par le groupe sulfinique.

3° Production de nouveaux colorants acides, de la série du diphénylnaphtylméthane, en soumettant les acides leucosulfiniques de la revendication 2 à l'action des oxydants.

Exemple. — Une solution chaude de 24,5 p. de sel de sodium de l'acido naphtylaminesulfonique 1.5 dans 50 parties d'eau est ajoutée à une dissolution de 27 parties de tétraméthyldiamidobenzhydrol dans 20 parties d'acide sulfurique à 66°Bé et 500 parties d'eau. Le mélange est chauffé à 80°C jusqu'à disparition de l'hydrol ; à ce moment, par refroidissement, le produit de condensation se sépare sous forme de cristaux légèrement colorés qui peuvent être purifiés par recristallisation dans l'acide sulfurique dilué. La formule probable qui découle des recherches des auteurs est :

Az(CH⁸)² — AzH² — H — C — SO³H — Az(CH³)²

La quantité correspondant à 7 parties de nitrite de sodium est dissoute dans 400 parties d'eau et 100 parties d'acide sulfurique à 66° Bé et la solution refroidie est diazotée avec 7 parties de nitrite. On y introduit ensuite 20 parties d'acide sulfureux puis 15 de poudre de cuivre fraîchement préparée en ayant soin d'agiter vigoureusement et de maintenir la température vers 0°C.

Quand le dégagemenl d'azote a cessé, on précipite par 200 parties de sel marin et après un certain temps on sépare l'acide sulfinique par filtration. Pour l'obtenir pur, on dissout le résidu dans du carbonate de soude, filtre pour enlever le cuivre et précipite par un acide ; l'acfde sulfinique se sépare sous forme de cristaux presque incolores.

52,4 p. de cet aéide sont dissous dans une selution de 8 parties de soude dans 500 parties d'eau, puis on ajoute lentement une solution d'hypochlorite contenant 7,1 p. de chlore actif. Le groupe sulfinique se trouve ainsi transformé en groupe sulfonique ; on neutralise, puis on ajoute 100 parties d'acide acétique à 50 %, 10 parties d'acide sulfurique à 66°Bé et 160 parties de peroxyde de plomb en pâte à 15 %, la température du mélange étant environ 30°C.

Finalement, on filtre pour séparer du sulfate de plomb et on précipite la matière colorante par le sel marin.

Elle teint la laine et la soie sur bain acide en bleu verdâtre soluble aux alcalis.

Voir Brevet français 263999. *Moniteur scientifique* 1898, brevets, p. 64.

Production d'acides ortho ou para-nitrobenzylaniline sulfoniques et de leurs homologues, par Meister.Lucius et Bruning, à Hœchst s/Main. — (Brevet anglais, 15890. — 3 juillet 1897. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — Préparation des dérivés o-ou p-nitrés des acides benzylanilinesulfonique et homologues en faisant agir les acides sulfaniliques ou leurs homologues sur les mélanges de chlorure d'o-nitrobenzyle et d'o-nitrotolmol ou de bromure d'o-nitrobenzyle et d'o-nitrotoluol ou de chlorure de p-nitrobenzyle et de p-nitrotoluol ou de bromure de p-nitrobenzyle et de p-nitrotoluol que l'on obtieut par chloruration ou bromuration partielle de l'ortho ou du para-nitrotoluol.

Description. — Dans le brevet anglais n° 22041 de 1896 la même maison a déjà décrit un procédé permettant de séparer le chlorure d'ortho-nitrobenzyle de l'ortho-nitrotoluol ou bien le chlorure de para-nitrobenzyle du para-nitrotoluol.

Le principe est le suivant : le mélange résultant de la chloruration partielle du dérivé nitré est soumis à l'action de l'aniline soit en présence d'alcali ou non. On obtient un mélange d'ortho ou de para-nitrobenzylaniline. de chlorhydrate d'aniline et d'ortho ou para-nitrotoluol, faciles à séparer.

Cependant la séparation peut encore être rendue plus facile lorsqu'on fait réagir un acide sulfanilique sur le produit de la chloruration partielle contenant environ 50 °/₀ de produit chloré. La réaction est :

$$\text{Chloruration à 50 \%} \left\{ \begin{array}{l} AzO^2.C^6H^4.CH^3. \\ AzO^2.C^6H^4.CH^2Cl + C^6H^4\begin{array}{l} \diagup SO^3Na + NaOH \\ \diagdown AzH^2 \end{array} \end{array} \right. =$$

$$NaCl + C^6H^4\begin{array}{l} \diagup AzO^2 \\ \diagdown CH^3 \end{array} + C^6H^4\begin{array}{l} \diagup CH^2.AzH.C^6H^4.SO^3Na \\ \diagdown AzO^2 \end{array} + H^2O$$

Le sel de Na de l'acide nitrobenzylanilinesulfonique est soluble dans l'eau et peut être séparé du nitrotoluol, lequel rentre dans la fabrication.

Exemple. — 34,2 kilos du produit de la chloruration partielle à 50 °/₀ d'o-ou p-nitrotoluol, correspondant à 17,1 kil., de chlorure de nitrobenzyle ou la quantité équivalente de bromure sont mis à bouillir pendant plusieurs heures dans un récipient muni d'un agitateur avec 23,3 kil., de sulfanilate de sodium à 83,5 °/₀ et 6 kilos de carbonate de soude anhydre dans 100 litres d'eau. La solution aqueuse est décautée et l'acide nitrobenzylanilinesulfonique précipité par un acide.

Matières colorantes de la série du triphénylméthane, solides aux alcalis, par Farbwerke. vorm. Meister. Lucius et Brüning, à Hœchst s/Main. — (Br. anglais, 16483. — 12 juillet, 1897. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — Manufacture de matières colorantes du vert au bleu-vert, de la série du triphénylméthane, par condensation des acides méta-alkyloxysulfoniques avec les tétra-alkyldiamidobenzhydrols et subséquente oxydation des leucobases.

Les matières colorantes possèdent la constitution suivante :

$$OH - C \begin{array}{l} \diagup \text{Alphyl } SO^3H\ (2) \quad OR\ (4) \\ - C^6H^4AzX^2 \\ \diagdown C^6H^4AzX^2 \end{array}$$

Description. — Ainsi que le montre la formule, ces matières colorantes possèdent un groupe sulfonique en ortho et en même temps un groupe sulfonique alkyloxy en para du carbone central. Ces colorants sont solides aux alcalis, ce qui les distingue des dérivés correspondants qui renferment le groupe hydroxyle non alkylé et qui ne sont pas solides aux alcalis. Ces colorants sont obtenus par condensation des hydrols avec des acides méta-alkyloxysulfoniques tels que : l'acide méta-méthoxybenzènesulfonique. acide 1,3 méthoxynaphtaline sulfonique, acides, 1,3, 6 et 1, 3, 8 méthoxynaphtalinedisulfonique et oxydation de la leucobase formée.

Quand la leucobase ne contient qu'un groupe sulfo, il est nécessaire de sulfoner soit la leucobase, soit la matière colorante elle-même.

Exemple I. — 10 parties de tétraméthyldiamidobenzhydrol et 8 parties de méta-méthoxy-benzènesulfonate de sodium sont dissous dans six fois leur poids d'acide sulfurique en refroidissant et en agitant. Après quelques heures, la masse est versée sur de la glace et la leucobase est précipitée de la solution acide par de la soude et de l'acétate de soude, filtrée et séchée.

L'acide leucosulfonique est dissous dans de l'acide sulfurique dilué et oxydé avec la quantité théorique de peroxyde de plomb en pâte à 10 °/₀. La solution bleu-vert est évaporée et le résidu pulvérisé, puis mélangé avec cinq fois son poids d'acide sulfurique fumant à 25 °/₀ SO^3 et quand la sulfonation est terminée, le nouveau colorant est isolé d'après les méthodes connues. Il teint la laine et la soie sur bain acide en bleu-vert.

(Brevet français correspondant n° 268588. *Moniteur scientifique*, brevets 1898, p. 64).

Manufacture de matières colorantes à fonction acide, par Maurice Prudhomme, à Paris. — (Br. anglais, 16713. — 14 juillet 1897. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — Transformation, au moyen d'aldéhyde formique et de bisulfite, des colorants basiques en matières colorantes acides de nuance différente.

Description. — *Exemple* : 1 kilo de fuchsine est dissous dans 100 litres d'eau et 15 kilos d'acide sulfurique à 10 °/₀, 4 à 7 kilos de formuldéhyde à 40 °/₀ ; 10 à 20 kilos de bisulfite de soude à 30°Bé sont ajoutés et le mélange abandonné pendant trois à quatre jours à la température ordinaire.

La teinte a passé du rouge au violet et la nouvelle matière colorante possède des propriétés différentes de la fuchsine ; elle ne teint plus le coton tanné, mais teint la laine sur bain acide.

Les safranines, les phosphines, les acridines, etc., réagissent aussi dans ces conditions.

(Voir brevet français 268686. *Moniteur scientifique*, 1898 brevets p. 65).

Production de nouveaux colorants polyazoïques, par W. H. Claus, A Rée et L. Marchlewski, à Manchester. — (Br. anglais, 15377. — 28 juin 1897. — 11 juin 1898.)

Objet du brevet. — Production de nouveaux colorants triakisazoïques par combinaison d'une molécule d'une paradiamine tétrazotée telle que la benzidine, tolidine, dianisidine, etc., ou bien de p-amidoacétanilide avec 1 molécule d'acide naphtolsulfonique, puis (dans le cas de l'amidoacétanilide après saponification) combinaison avec 1 molécule d'un dérivé ortho-hydroxyazoïque de la forme : α_4-naphtol-β_3-sulfonique — β_1-azo-α_4 naphtol-α_1-amido-$\beta_2\beta_3$ disulfonique

OH — OH AzH² — (naphtalène) — Az = Az — (naphtalène) — SO³H SO³H SO³H

Description. — Dans les brevets anglais 18020 de 1896 et 4369 de 1897, (analysés dans le *Moni-*

teur, 1897, brevets p. 156 et 1898, brevets p. 132), les auteurs ont déjà décrit des colorants dérivés des amidoazoïques obtenus par combinaison de l'acide amidonaphtolsulfonique p avec lui-même ou avec un acide amidonaphtoldisulfonique soit en solution alcaline ou acide.

La présente invention se rapporte à des matières colorantes similaires teignant le coton en bleu, et dont la constitution est

$$P\begin{cases} N \\ G - H \end{cases}$$

P = paradiamine.
N = un acide naphtolsulfonique.
G = l'acide p-amidonaphtol sulfonique.
H = l'acide 1,8,3,6, amidonaphtoldisulfonique.

Production de matières colorantes, par Farbenfabriken vorm Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais, 15479. — 29 juin 1897. — 11 juin 1898.)

Objet du brevet. — Production de nouveaux colorants pour coton par combinaison des dérivés diazoïques des acides paramidoazosulfoniques avec les nitro-métaphénylènediamine ou nitro-toluylènediamine.

Description. — La découverte consiste dans l'observation du fait que le produit de la combinaison de nitro-métaphénylène diamine (*Berichte*, VII, p. 1259) avec les diazodérivés de l'acide para-amido-azobenzène sulfonique ou ses analogues sont des matières colorantes précieuses très solides aux acides, aux alcalis et à la lumière.

Exemple : 27,7 p. d'acide para-amidoazobenzènesulfonique sont diazotées par 7 parties de nitrite et 21 parties d'acide chlorhydrique (à 36,5 %) ; l'acide diazoazobènesulfonique ainsi produit est introduit dans une solution diluée de nitro-métaphénylènediamine préparée en dissolvant 16 parties de la base dans 2000 parties d'eau + 21 parties d'acide chlorhydrique. La température est élevée lentement de 50 à 60°, la matière colorante se sépare, après douze heures on filtre, et l'acide libre de la matière colorante est dissous dans du carbonate de soude d'où le sel de sodium est précipité à l'aide de sel marin.

C'est un colorant direct teignant le coton en orangé rouge très solide.

Production de couleurs bleues dérivées de l'anthraquinone et teignant sur mordants, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais, 16495. — 12 juillet 1897. — 11 juin 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants bleus, par traitement des dinitroanthraquinones ou de leurs produits de réduction partielle par l'acide sulfurique fumant en présence de soufre et d'acide borique.

Description. — Il est connu que les dinitro-anthraquinones sont converties par un traitement à l'acide sulfurique fumant en colorants bleus teignant sur mordants ; de plus, il est aussi connu que l'addition de soufre ou d'acide borique donne des résultats bien différents.

Les auteurs ont découvert que l'addition simultanée de soufre et d'acide borique donne des résultats nouveaux.

Exemple. — 10 parties de dinitroanthraquinone, 10 parties d'acide borique, 2 parties de soufre et de 100 à 200 parties d'acide sulfurique fumant à 40 % SO^3 sont chauffés à 130°C pendant deux à deux heures et demie.

La masse est ensuite diluée avec 2000 à 3000 parties d'eau, le précipité de matière colorante insoluble est filtré et lavé. La matière colorante est peu soluble dans l'eau froide, mais facilement dans l'eau chaude.

Si dans cette préparation on avait ajouté du soufre seul, on aurait obtenu un colorant bleu rougeâtre soluble à l'eau, tandis que l'addition d'acide borique seul aurait donné un colorant brun-violet insoluble. La matière colorante nouvelle obtenue par l'addition simultanée de soufre et d'acide borique est complètement différente par ses propriétés : elle teint sur mordant en nuances bleu-vert.

Manufacture de colorants azoïques jaunes solides à la lumière et au lavage, par Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/Main. — (Br. anglais, 17328. — 22 juillet 1897. — 11 juin 1898.)

Objet du brevet. — 1° Procédé consistant à combiner les dérivés azoïques des acides sulfoniques de la déhydrothiotoluidine, primuline, benzidine, acide diamidostilbène disulfonique avec les β-dikétones, β-kétonealdéhydes, etc.

2° Combinaison des azoïques des mêmes bases non sulfonées avec les β-dikétones, etc., et sulfonation du produit ainsi obtenu.

Exemple. — 36,3 kil. de déhydiothrotoluidinesulfonate de soude sont diazotés à la manière ordinaire. Le diazoïque mis en suspension dans l'eau est versé dans une solution alcaline de 13 kilos d'éther acétoacétique dans 12 kilos de soude à 40°Bé et 500 litres d'eau, en ayant soin de neutraliser l'acide chlorhydrique avec de l'acétate de soude ou du carbonate de soude.

La matière colorante est précipitée par du sel.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX.

Procédé de préparation de métaux, de métalloïdes ou d'alliages. Th. Goldschmidt à Essen s/Ruhr. — (Br. allemand 96317, du 13 mars 1895.)

Le procédé met à profit l'énergie de combinaison du magnésium et de l'aluminium qui s'emparent du soufre ou de l'oxygène combinés avec la plupart des métaux et plusieurs métalloïdes. Ces réactions sont en général exothermiques ; elles dégagent une quantité de chaleur telle que si l'on chauffe un mélange intime du corps à réduire avec l'aluminium et le magnésium, au moment où la masse atteint la température de réaction, la réduction est tellement vive qu'elle donne lieu souvent à des explosions.

Pour modérer le phénomène, on ne chauffe pas l'ensemble de la charge uniformément, comme par exemple dans un creuset ou sur la sole d'un four : mais on fait en sorte que la charge soit chauffée et amenée à la température de réaction seulement en un point. La chaleur dégagée suffit pour propager l'action. On peut provoquer l'inflammation par divers moyens ; de préférence nous employons des amorces composées d'un mélange d'aluminium ou de magnésium en poudre fine avec un corps riche en oxygène, un peroxyde par exemple. Ces amorces disposées sur un point de la charge sont enflammées par contact d'un fer rouge, par un allumeur électrique ou par tout autre moyen.

Procédé de traitement de minerais réfractaires contenant de l'or, de l'argent et d'autres métaux. J. Campbell, à Randwick près Sydney (Nouvelle Galles du Sud). — (Br. anglais, n° 26297, du 20 novembre 1896.)

Pour éliminer les métaux communs qui accompagnent l'or et l'argent dans les minerais réfractaires, on soumet ceux-ci, en vase clos, à l'action de gaz à l'eau.

Sous l'action d'une température assez élevée, les métaux non-nobles, réduits par l'atmosphère de gaz à l'eau, distillent, leur entraînement étant facilité par le courant gazeux. Les métaux nobles restent et les parcelles de minerai ainsi traité les abandonnent facilement à l'amalgamation en raison de leur état poreux.

Lorsqu'on traite des minerais arsenifères ou des pyrites, on trouve avantage à faire précéder le traitement réducteur par un grillage oxydant.

Procédé de traitement de minerais d'or contenant de l'argent ou du cuivre. Alexandre Etard, à Paris. — (Br. américain, n° 601640, du 5 avril 1898 (*Ch. Ztg.*)

Le procédé consiste à traiter les minerais ou produits métallurgiques quelconques contenant de l'or, de l'argent et du cuivre, par une solution étendue d'acide chlorhydrique additionnée d'une proportion d'un agent oxydant, comme le permanganate par exemple, telle que la liqueur ne contienne point de chlore libre.

On obtient de bons résultats avec les proportions :

Acide chlorhydrique à 3 °/₀ environ	1000 kilogrammes.
Permanganate de potasse.	0 kg. 400

Le mélange obtenu à froid ne dégage pas de chlore et dissout cependant ou transforme en chlorures les métaux précieux et le cuivre du minerai, à froid.

Procédé de préparation de silicium libre amorphe. G. de Chalmot, à Holcomb-Rock (Etats-Unis). — (Br. américain, n° 602632, du 19 avril 1898 (*ibid*).

Lorsqu'on réduit un silicate ou de la silice en présence de cuivre, d'oxydes ou carbonates de cuivre, on obtient un alliage cuivre-silicium d'où l'on isole ce dernier par le moyen suivant. On pulvérise l'alliage, le mêle intimement avec du soufre, en proportion convenable, pour former CuS ou Cu^2S, et chauffe le mélange, en creuset couvert vers 250-300° C.

Le soufre s'unit au cuivre et le silicium du siliciure est mis en liberté.

En traitant le sulfure pulvérisé par un acide, on dissout le cuivre et obtient comme résidu un mélange de soufre libre, silice et silicium. On extrait le soufre par le sulfure de carbone et la silice par l'acide fluorhydrique. Il reste du silicium amorphe presque pur.

Préparation d'une liqueur pour extraire l'or des minérais réfractaires. A. G. Stephens, à Colorado-Springs (Etats-Unis). — (Br. américain, n° 602526, du 19 avril 1898 (*ibid*).

La liqueur destinée à chlorurer et solubiliser l'or des minerais réfractaires se compose de :

eau	500 gallons (environ 2.250 litres).
chlorure de calcium	500 livres (225 kil.)
bromure de potassium	500 onces (14 kil.)
acide nitrique	15 gallons 5/8
acide chlorhydrique	31 » 1/4

La concentration des acides employés n'est pas indiquée dans le texte. La liqueur contenant le chlorure d'or est traitée suivant l'un des procédés économiques connus, électrolyse, amalgamation, etc.

Préparation électrolytique de sulfures métalliques. J. W. Richards et Charles W. Roepper, à Bethlehem (Etats-Unis). — (Br. américain, n° 602873, du 26 avril 1898 (*ibid*).

On obtient des sulfures métalliques purs en électrolysant un bain à base d'hyposulfite de métal alcalin ou alcalino-terreux, l'anode étant constituée par le métal ou l'alliage des métaux dont on veut préparer les sulfures. A la cathode de substance convenable se dépose le sulfure du métal de l'anode.

Extraction de l'étain des résidus de fer blanc. J. Neumark, à New-York. — (Br. américain, n° 603200, du 26 avril 1898.)

Dans une cellule convenablement disposée ou attaque les débris de fer blanc par le courant électrique, au sein d'une liqueur alcaline caustique. Lorsque le dépôt d'étain se ralentit à la cathode, ou lorsque le bain est saturé de sels stanniques, on soutire et précipite l'oxyde d'étain par l'acide phosphorique. Celui-ci à son tour est précipité par de la chaux qui régénère la lessive caustique propre à de nouvelles opérations.

Extraction du nickel de ses minerais. Th. Storer, à Glasgow. — (Br. américain, 603797, du 10 mai 1898.)

Les minerais de nickel néo-calédoniens ou les minerais analogues contenant le nickel sous forme de silicate ou d'hydrosilicate sont traités en vase clos par une solution de perchlorure de fer. On chauffe durant quelques heures à environ 378° F (188°C). Dans ces conditions le nickel entre en dissolution et le fer se dépose à l'état de peroxyde ou de chlorure basique de couleur rouge claire, utilisable comme peinture.

ELECTROTECHNIQUE

Accumulateurs au plomb et zinc. Fritz Dannert, à Berlin. — (Br. allemand, 97243, du 14 mai 1897.)

Le liquide excitateur est une dissolution de borate acide, de séléniate, de tungstate ou de molybdate de potassium ou de sodium, contenant de plus du sulfate de zinc. On ajoute au besoin à cette liqueur, pour la conserver limpide, une petite quantité d'un acide faible, comme l'acide formique par exemple.

Lors de la charge de l'élément, il se forme à la surface des électrodes des combinaisons complexes, borozinciques — tungstiques, etc., cet enduit empêche l'attaque intempestive des zincs.

Préparation d'une masse isolante pour organes d'appareils électriques. L. F. A. Magdolf, à Berlin. — (Br. allemand, n° 96170, du 6 février 1896.)

On dissout de la gomme laque, ou un mélange de cette gomme avec des résines convenables, dans de l'alcool.

Ce dernier peut être remplacé par un autre solvant approprié, miscible à l'eau. Dans cette dissolution on incorpore des composés insolubles, amiante en poudre, poudre de verre, de cristal, oxydes métalliques, matières colorantes ou autres analogues et l'on ajoute progressivement de l'eau, en agitant jusqu'à ce que la résine laque, formant liant, se sépare, entraînant les poudres incorporées. La masse d'abord plastique et molle durcit bientôt. On la pulvérise et la moule en formes chaudes, sous pression.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation de graphite. F. F. Bergmann, à Reheim s/Ruhr. — (Br. allemand, 96427, du 9 mai 1897.)

On chauffe vers 150° en autoclave, de l'acétylène en présence d'une proportion équivalente d'eau oxygénée. La réaction cherchée est :

$$C^2H^2 + H^2O^2 = C^2 + 2H^2O.$$

La pression dans l'appareil s'élève à environ 5 atmosphères.

Au lieu d'acétylène on peut opérer sur un carbure qui dégage ce gaz au contact de l'eau.

Procédé de préparation de chlorures doubles d'aluminium et d'un métal alcalin. « Compagnie générale l'alumine » (exploitation des brevets F. Raynaud), à Bruxelles. — (Br. allemand, 97010, du 21 novembre 1896.)

On chauffe au rouge un mélange de bauxite, de chlorure alcalin et de charbon, et le traite alternativement par un courant d'air et par un courant d'hydrogène sulfuré. (Voir les brevets français).

Préparation du nitrite de sodium au moyen du nitrate. G. de Becchi et A. Thibault, à Paris. — (Br. allemand, 97018, du 26 juin 1897.)

La plupart des procédés de réduction du nitrate de sodium en nitrite ont l'inconvénient d'introduire dans la masse des produits solubles qu'on sépare ensuite, plus ou moins péniblement, par des cristallisations répétées.

Les auteurs emploient, comme réducteurs, des gaz, contenant de l'oxyde de carbone, par exemple du gaz de générateurs. Ils exposent à l'action de ces gaz le nitrate mélangé à de la chaux seule, ou à de la chaux et une petite quantité de charbon, et chauffés à température convenable.

Procédé de préparation de céruse. Thomas Crisp, Sanderson, à Brooklyn (County of London). — (Br. allemand, 97107, du 30 avril 1897.)

Modification au procédé connu qui consiste à précipiter par le gaz carbonique des solutions d'acétate basique de plomb. Au lieu d'opérer la précipitation sur les solutions riches en acétate basique, l'auteur traite par le gaz carbonique des liqueurs contenant un excès d'acétate neutre. La céruse qui se sépare dans ces conditions est très dense. Après une première précipitation, on sépare le sous-carbonate formé, ajoute à la liqueur filtrée d'acétate neutre une nouvelle portion d'acétate basique, traite par l'acide carbonique, filtre à nouveau et ainsi de suite, à plusieurs reprises. Lorsque la quantité de liqueur devient trop considérable, on en sépare à chaque fois une partie aliquote qu'on emploie à préparer de l'acétate basique, par digestion avec de la litharge.

Procédé de préparation de chlorates et de perchlorates. J. Landin, à Stockholm. — (Br. suédois, n° 8820, du 24 novembre 1897). (*Chem. Ztg.*)

Dans la préparation des chlorates, soit par électrolyse de solutions de chlorures, soit par l'action du chlore sur les hydrates d'oxydes, l'auteur ajoute des combinaisons de métaux qui, en raison de leur valence (?) donnent des hypochlorites plus facilement dédoublables que ceux des métaux alcalins.

Procédé pour dessécher les cyanures. J. D. Gilmour, Underwood Chemical Works, à Lennoxbown. — (Br. anglais, n° 29922, du 29 décembre 1896.)

Lorsqu'on dessèche les cyanures en les chauffant doucement au contact d'air renouvelé, une proportion non négligeable du cyanure est décomposé par l'acide carbonique de l'air. Pour éviter cet inconvénient l'auteur chauffe de l'air, par circulation dans un appareil approprié, à une température voisine de 100°. On peut à cet effet employer des jeux de tubes à ailettes alimentés par de la vapeur d'échappement. Cet air chaud circule entre les plateaux où est disposé le produit à sécher, passe ensuite dans un condenseur froid où il perd son excès d'humidité et, repris par une pompe ou ventilateur, retourne au réchauffeur pour servir indéfiniment.

Couleurs minérales à base d'oxyde de zinc et d'un autre oxyde métallique. Wilh. Hampe, à Clausthal (Hanovre). — (Br. allemand, 96497, du 10 mars 1897).

On prépare un mélange intime de sulfate de zinc sec avec un ou plusieurs sulfates de métaux dont les oxydes peuvent colorer le blanc de zinc comme cobalt, nickel, manganèse, fer.

Le mélange, additionné d'une proportion convenable de charbon finement pulvérisé est chauffé à une température voisine de 650°. On obtient de l'oxyde de zinc diversement coloré, en nuances assez vives et, dans certains cas, très nourries.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé d'appareil pour le désucrage des mélasses par l'hydroxysulfure (sulfhydrate) de baryum, addition aux brevets, n° 92712 et 96433. Hans Rudolph Langen à Euskirchen. — (Br. allemand 96494, du 7 mars 1897).

Pour déplacer le sucre du saccharate de baryum obtenu dans le traitement des mélasses d'après le procédé du brevet 92712 (par le sulfhydrate de baryte) il convient d'employer de l'acide carbonique aussi peu dilué que possible. Pour préparer ce gaz nous attaquons le carbonate de baryte en suspension dans l'eau par l'acide sulfureux. On peut employer ce gaz à l'état de solution aqueuse concentrée ou l'injecter directement sous forme de gaz dans le déplaceur à acide carbonique.

Nous avons recours au vide, pour extraire le gaz sulfureux de ses solutions diluées, circulant de façon continue. Nous employons à cet effet une pompe, agissant au sommet d'un tuyau vertical de diamètre assez fort et de hauteur telle que l'air libre avec lequel le liquide est en contact au bas de l'appareil ne puisse pas y rentrer. Cet appareil constitue une sorte de tube barométrique, la pompe aspirant le gaz sulfureux dans la chambre à vide, où arrive, divisé par un ajutage approprié, le liquide sulfureux. Ce liquide épuisé s'écoule librement par la cuvette inférieure.

CORPS GRAS. — SAVONS. — BOUGIES. — HUILES MINÉRALES

Procédé de saponification des graisses ou huiles en acides gras et glycérine. E. Twitchell, à Cincinnati (Ohio). — (Br. américain, 601603, du 29 mars 1898.) (*Chem. Ztg.*).

La saponification s'opère en autoclave, ou à la pression atmosphérique sous l'action de l'eau à laquelle on ajoute un réactif mystérieux dénommé « réactif pour acides gras sulfoniques ». Ce dernier peut être régénéré de la solution aqueuse de glycérine séparée d'avec l'acide gras.

Procédé pour désulfurer les huiles minérales réfractaires. O. P. Amend et J. H. Macy à New-York. — (Br. américain, 601331, du 29 mars 1898) (*ibid.*).

Les huiles de pétrole brutes, contenant des composés sulfurés difficiles à détruire, telles que les huiles canadiennes ou les pétroles de Lima, ou leurs produits de rectifications, sont traitées par de l'acide sulfurique ayant une teneur en SO^4H^2 plus élevée que celle des acides commerciaux dits à 66° Bé. En insistant sur les battages avec de l'acide légèrement fumant, on arrive à dissoudre ou détruire les impuretés sulfurées.

Après séparation des goudrons, on traite l'huile par un acide plus dilué qui occasionne un nouveau dépôt. On décante à nouveau et lave à l'eau. Après avoir séché l'hydrocarbure, on le soumet à l'action d'un alcali ou d'une telle alcaline, chaux vive, chaux éteinte, chaux sodée, etc., au besoin à chaud.

CHAUX. — CIMENTS. — MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Préparation d'un ciment applicable à la réparation de vieux édifices, à la préparation de pierres artificielles, etc. J. Steiger à Athènes. — (Br. anglais, n° 29212, du 19 décembre 1896).

On chauffe, en remuant, une solution concentrée de chlorure de magnésium, jusqu'à ce qu'elle commence à se prendre en bouillie. On laisse refroidir, et la masse, devenue concrète, est finement pulvérisée. On mélange cette poudre avec de la magnésie calcinée et de l'acétate de plomb ou un autre sel de plomb pulvérisé. Pour l'usage, on empâte avec de l'eau.

Quel peut être l'effet du sel de plomb ajouté au ciment magnésien connu ?

Nouveau liant, analogue au ciment, dénommé lithiolithe, pour la fabrication d'agglomérés, pierres artificielles, etc. A. Abenius à Stockholm. — (Br. suédois 8881, du 6 février 1897) (*Ch. Ztg*).

Procédé employant comme le précédent le ciment Sorel, chloro-magnésien, dans le but d'agglomérer les minéraux destinés à la décoration. Pour 45 à 80 parties de magnésie, obtenue par calcination de la magnésite ou de la dolomite, on emploie 15 à 45 parties de chlorure de magnésium (supposé sec) avec ou sans addition de chlorure de baryum, de chlorure de zinc ou d'autres analogues. Le tout sert de liant pour agglomérer des matériaux minéraux en poudre plus ou moins fine. On moule la pâte dans des formes, et lorsqu'elle a fait prise, on l'expose à l'action de l'air. On peut durcir l'aggloméré ainsi obtenu, le colorer, en le baignant dans des solutions de sels métalliques.

ESSENCES VOLATILES. — PARFUMS

Procédé de préparation du réuniol, Addition au brevet n° 93538, Heine et Cie, à Leipzig. — (Br. allemand, 96850, du 17 mars 1894.)

Lorsqu'on isole les alcools des essences de géranium par le procédé du brevet n° 93538, par l'intermédiaire de leurs éthers camphoriques, ces derniers enveloppent les composés neutres, hydrocarbures volatils, qu'on cherche à expulser par un courant de vapeur d'eau, et rendent difficile la séparation de ces impuretés. Pour éviter cet inconvénient, on ajoute peu à peu, durant la distillation, une lessive alcaline qui dissout les éthers-acides camphoriques.

On peut aussi traiter le mélange éthérifié par une proportion d'alcali suffisante pour fixer à l'état de sels les éthers acides, extraire la plus grande partie des composés neutres par battage à l'éther ou au chloroforme et terminer par une distillation par entraînement à la vapeur d'eau.

Procédé de préparation d'essence artificielle de violettes, Fritzsche et Cie, à Hambourg-Uhlenhorst. — (Br. anglais n° 26350, du 21 novembre 1896.)

Le procédé a pour objet la préparation de nouvelles kétones dont le parfum se rapproche de celui de la violette de beaucoup plus près que celui de l'ionone.

On condense de l'essence de lemongrass ou du citral avec de l'acétone avec une solution alcoolique de chlorure de calcium, additionnée de quelques gouttes d'une solution concentrée de nitrate de cobalt. La solution de chlorure doit être exempte de chaux libre. On maintient pendant six à dix-huit heures en ébullition, vers 70-80° C au réfrigérant à reflux. Après distillation du solvant, des fractions légères et séparation des sels solubles à l'eau, on rectifie le produit dans le vide. Il passe entre 135 et 175°C sous 12 millimètres de pression une huile que l'on chauffe pendant plusieurs jours vers 110° avec du bisulfate de soude. On fractionne à nouveau et recueille la fraction bouillant entre 142 et 150° sous 12 millimètres. Elle est constituée par un mélange d'acétones du type $C^{13}H^{20}O$ à point d'ébullition et de poids spécifique (0,948 à 0,952) plus élevés que ceux de l'ionone. L'odeur de ce mélange est plus fine et plus fixe que celle de l'ionone.

D'après un brevet plus récent (br. américain n° 601193 du 22 mars 1898) des mêmes auteurs, on chauffe au réfrigerant à reflux, en remuant continuellement :

Acétone	1 kilogramme
Citral	0,500 »
Alcool	1,500 »
Solution concentrée de chlorure de calcium	1 litre

Cette dernière doit être récemment préparée et bien limpide. L'huile obtenue est bouillie pendant longtemps avec une solution étendue de perchlorure de fer.

On peut d'ailleurs ajouter au premier mélange des agents d'oxydation actifs comme le bioxyde de baryum et parachever l'oxydation par le perchlorure de fer.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE. — GAZ

Procédé de préparation de briquettes, Robert Meyer, à Breslan. — (Br. allemand, 97255. — 7 octobre 1896.)

L'auteur soumet le bois, avant de le distiller à sec, à l'action d'un courant de vapeur d'eau surchauffée vers 150-160° — qui entraîne les essences contenues dans la substance sans qu'il y ait à ce moment formation de produits pyrogénés. En calcinant ensuite les produits de distillation sèche du ligneux, acide acétique, alcool méthylique, goudron, s'obtiennent sous une forme plus concentrée que par la calcination directe. Le résidu de la calcination est employé à la fabrication de briquettes.

POUDRES ET EXPLOSIFS

Poudre sans fumée, Francis Arlington Halsey et William Chauncey Savage, à San Rafael (Etats-Unis). — (Br. allemand, 96568, du 7 octobre 1896.)

La nouvelle poudre est composée d'environ :

Picrate d'ammonium	68 parties
Bichromate de potassium	26 »
Permanganate de potassium	7 »

Le permanganate peut être remplacé par environ son poids de pertungstate et l'on peut ajouter de plus des nitrates de strontium ou de baryum.

Le bichromate et le permanganate sont dissous séparément dans de l'eau, mélangés avec le picrate en une bouillie épaisse que l'on sèche à douce température. Les auteurs attribuent à cette composition des propriétés balistiques spéciales ; elle dégagerait de plus à la combustion des produits moins toxiques que ceux des poudres picratées connues.

Explosifs de sûreté à base de salpêtre d'ammoniaque, Otto Frank, à Berlin. — (Br. allemand, 96797, du 27 juin 1895.)

L'addition de permanganates aux explosifs de sûreté à base de nitrate d'ammonium, agit dans le même sens que l'addition de chromates en bichromates (brevet n° 89871). Elle augmente la puissance de ces explosifs tout en les rendant plus stables et plus résistants aux influences atmosphériques.

Perfectionnement à la préparation des explosifs, A. E. Pike et W. H. Thew, à Londres. — (Br. anglais, 25704, du 14 novembre 1896.)

Les auteurs emploient la cellulose extraite de la pomme de terre ou d'autres tubercules analogues (?) (la truffe peut-être). Cette cellulose est séchée, réduite en fine farine et nitrée par les procédés ordinaires.

Autre explosif anglais, G. Kynoch et Cie Ltd et A. T. Cocking, à Wilton (Warwickshire). — Br. anglais, 28889, du 16 décembre 1896.)

On fait absorber de la nitroglycérine par un mélange de sciure de bois réduite en poudre et sèche, d'oxalate d'ammonium ou d'un autre oxalate convenable, avec ou sans addition de bicarbonate de sodium. Cet explosif, détonant sans flamme, est préconisé comme poudre de sûreté.

Autre explosif de sûreté pour mines grisouteuses, W. J. Orsman, à Wigan. — (Br. anglais n° 29598, du 23 décembre 1896.)

On mélange intimement du chloro-dinitrobenzène avec son poids de cellulose très divisée. La masse obtenue est moulue avec trois à cinq fois son poids de nitrate d'ammonium.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Appareil pour le tannage rapide, Alfred George Brookes, à Londres. — (Br. allemand, 96384, du 22 septembre 1897.)

Le tambour destiné à recevoir les peaux est divisé en deux ou plusieurs compartiments par des cloisons radiales étanches. Chaque compartiment possède son trou de chargement pour les peaux et pour les solutions tannantes

Cette disposition permet de charger beaucoup plus de peaux à la fois dans un tambour de volume donné ; d'un autre côté, elle divise mieux la charge et, en raison de ce meilleur équilibre, exige pour la rotation du tambour une moindre dépense de force.

Procédé d'extraction des tannins, H. N. Rau, à New-York. — Br. américain, n° 601170, du 22 mars 1898.) (Ch. Ztg).

Les substances tannantes, le sumac notamment, sont extraites à froid par l'acétone. Après filtrage on évapore la solution acétonique et l'on extrait le tannin du résidu sec par l'eau.

EPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé pour éliminer les sels solubles des terres alcalines des eaux industrielles, Adolph. Schrœder, à Gœttingen. — (Br. allemand, 97077, du 19 avril 1894.)

On ajoute à l'eau à épurer des proportions convenables, déterminées par l'analyse et l'essai préalable, de magnésie et de sel de soude.

Un excès de magnésie n'a pas les mêmes inconvénients qu'un excès de chaux dans les procédés d'épuration connus. L'acide carbonique libre et demi-fixé de l'eau est rapidement fixé, et la chaux déposée à l'état de carbonate neutre, entrainant des silicates, forme un schlamm que l'on sépare dans un appareil approprié. Les eaux ainsi traitées n'occasionnent aucune incrustation dans les générateurs.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation de p-acétamidophénoxylacétamide au moyen d'acide p-nitrophénoxylacétique, G. Fuchs, à Stolberg (Prusse rhénane). — (Br. allemand, 96492. — 25 octobre 1896.)

On part de l'un des éthers de l'acide p-nitrophénoxylacétique décrits dans *Journ. f. prakt. Ch.* II, tome XX, p. 290. Cet éther est réduit et l'amidodérivé acétylé est agité avec une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque. On peut aussi transformer préalablement l'éther en amide que l'on réduit et acétyle après coup.

La p-acétamidophénoxylacétamide :

$CH^2.CO.AzH^2$
|
O
(noyau benzénique)
Az : C.OH
|
CH^3

est en cristaux aiguillés, blancs, d'un goût amer léger. Elle se tasse vers 202° pour fondre nettement à 208°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et le benzène. Elle jouit de propriétés antipyrétiques et n'a pas d'action concomitante défavorable.

Procédé de préparation de p acétamidophénoxylacétamide chloral, G. Fuchs, à Stolberg. — (Br. allemand, 96493, du 25 octobre 1896).

Lorsqu'on broie dans un mortier des quantités moléculaires de p-acétamidophénoxylacétamide (voir brevet précédent) et de chloral, le mélange s'échauffe spontanément et se concrète ensuite en une masse vitreuse, produit d'addition des deux constituants. Ce produit, le p-acétamidophénoxylacétamide-chloral :

CCl^3
|
C (OH) (H)
$CH^2.COAz$ (H)
|
O
(noyau benzénique)
Az : COH
|
CH^3

dégage une faible odeur de chloral ; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, et à l'ébullition avec ces solvants se dédouble en ses constituants. Il fond vers 196-197. Il est proposé comme calmant et somnifère.

Procédé de préparation de corps gras iodés et bromés stables, E. Merk, à Darmstadt. — (Br. allemand, 96495, du 8 avril 1897.)

On fait agir du chlorure de brome ou d'iode ou leur mélange sur des corps gras, huiles ou graisses,

en proportion insuffisante pour produire les dérivés halogénés les plus élevés. Ces huiles bromées ou iodées non à saturation sont fort stables ; elles se distinguent à peine au goût des huiles originaires. Elles sont bien assimilées par l'organisme et jouissent de propriétés thérapeuthiques précieuses.

Traités par des lessives alcalines caustiques, les corps gras iodés ou bromés se saponifient et les acides déplacent des solutions de ces savons des acides iodés ou bromés.

Procédé de préparation des deux vinyldiacétonalkamines isomères, Addition au brevet, 95622, Chemische Fabrik auf Actien, anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, 96539, du 13 septembre 1896.)

Nous avons reconnu que la vinyldiacétonalkamine de Fischer (1) dérivant par réduction de la vinyl-diacétonamine suivant le brevet n° 95622, fondant à 121-122° (123° d'après Fischer) n'est pas un composé unique ; nous sommes arrivés, par cristallisation des sels, à séparer les deux alkamines, dont l'une fondant à 138° est la modification stable et l'autre, fondant à 161-162° est une modification instable se métamorphosant facilement, dans diverses conditions, en la première.

La base fondant à 138° est identique à celle décrite dans le brevet 95621 et la base à point de fusion 161-162° est celle même que l'on obtient d'après les brevets 95622 ou 95623.

Procédé de préparation de produits de condensation des dérivés aromatiques de l'hydroxylamine avec des aldéhydes, Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 96564, du 30 octobre 1896.)

Nous avons décrit, dans le brevet n° 75260, la préparation de dérivés du p-amidophénol par réduction électrolytique des nitrodérivés aromatiques en solution dans l'acide sulfurique concentré. Dans cette réaction, il se forme transitoirement des dérivés de la phénylhydroxylamine que l'on peut isoler par l'intermédiaire de leurs combinaisons aldéhydiques. A cet effet, on procède à la réduction électrolytique en présence d'un aldéhyde, comme l'essence d'amandes amères, la vanilline, etc.

Procédé de préparation d'un parfum au moyen de la triacétone : diamine, de la triacétonamine ou de leurs dérivés alcoylés, Chemische Fabrik auf Actien, anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, 96657, du 22 novembre 1896.)

On peut dériver de la phorone ou des bases qui lui correspondent, la triacétonamine, la triacétone-diamine, un composé dont l'odeur rappelle celle du géraniol et qui probablement possède la constitution :

$$\begin{matrix} H^2C \diagdown \\ H^3C \diagup \end{matrix} C.CH^2.CH(OH).CH^2C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup CH^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Nous partons de la triacétonediamine décrite par Heintz (2) :

$$\begin{matrix} (CH^3)^2 : & C.CH^2.CO.CH^2. & C & : (CH^3)^2 \\ & | & | & \\ & AzH^2 & AzH^2 & \end{matrix}$$

que nous réduisons, en milieu acide, par l'amalgame de sodium en l'alkadiamine correspondante :

$$\begin{matrix} (CH^3)^2 : & C.CH^2.CH(OH).CH^2. & C & : (CH^3)^2 \\ & | & | & \\ & AzH^2 & AzH^2 & \end{matrix}$$

En soumettant celle-ci à l'action de l'iodure de méthyle, en présence d'hydrate alcalin, on obtient un alcool $C^9H^{16}O$:

$$\begin{matrix} (CH^3)^2 : & C.CH^2.CH(OH).CH^2. & C & : (CH^3)^2 + 6CH^3I + 6KOH = \\ & | & | & \\ & AzH^2 & AzH^2 & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} H^2C \diagdown\!\!\!\diagdown \\ H^3C \diagup \end{matrix} C.CH^2.CH(OH).CH^2.C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup CH^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} + 2Az(CH^3)^3 + 6KI + 6H^2O.$$

On peut aboutir au même composé en partant de la triacétonalkamine En la traitant par l'iodure de méthyle, on obtient d'abord un iodométhylate qui, traité par l'oxyde d'argent, en solution aqueuse, donne un hydrate d'ammonium. Celui-ci par distillation sèche et rupture de l'anneau moléculaire donne un composé de constitution :

$$\begin{matrix} H^2C \diagdown\!\!\!\diagdown \\ H^3C \diagup \end{matrix} C.CH^2.CH(OH)\ CH^2.\begin{matrix} C : (CH^3)^2 \\ | \\ Az(CH^3)^2 \end{matrix}$$

qui traité à nouveau par l'iodure de méthyle, engendre un iodométhylate. Celui-ci fournit avec l'oxyde d'argent l'hydrate d'ammonium correspondant que la chaleur scinde en triméthylamine et alcool en $C^9H^{16}O$.

Ce composé est une huile, peu soluble dans l'eau, bouillant vers 178-179°, donnant, par ébullition avec l'acide sulfurique dilué, un composé à odeur de cymène.

(1) *Berichte*, 17, p. 1794. — (2) *Liebig's Ann.*, 203, p. 336.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation d'un produit de condensation de la p-phénétidine et du furfurol, Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg et Dr von Rad, à Augsburg. — (Br. allemand, 96658, du 27 juin 1897.)

On chauffe à 100-110° molécules égales de p-phénétidine et de furfurol. Les deux corps se condensent avec perte d'eau suivant l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases}OC^2H^5\\AzH^2\end{cases} + C^4H^3O.COH = H^2O + C^6H^4\begin{cases}OC^2H^5\\Az : CH.C^4H^3O\end{cases}$$

Le produit de condensation est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool, la ligroïne, le benzène.

Il se sépare de sa solution éthérée en gros cristaux jaunes clairs, fondant à 72-73°. L'ébullition avec l'eau ou les alcalis étendus ne le saponifie pas ; mais il se dédouble facilement par les acides étendus. Il fixe par addition du brome et de l'iode.

Ce composé est antipyrétique et calmant.

Procédé de préparation de bromoxazolide ou de chloroxazolide au moyen des o-acétyl-p-halogènephénols et de la phénylhydrazine, Ad. Claus, à Fribourg i. B. — (Br. allemand, 96659, du 12 août, 1897.)

Le p-bromphénétol traité par le chlorure d'acétyle, en présence de chlorure d'aluminium, donne naissance directement à l'o-acétyle p-bromphénol :

$$C^6H^3(OH)(O.C^2H^3)(Br)$$

Ce composé cristallise de l'alcool en feuillets brillants fusibles à 62°. On le condense avec la phénylhydrazine en solution acétique. La kétohydrazone qui se forme transitoirement se métamorphose aussitôt en un composé à anneau fermé :

$$BrC^6H^3\begin{cases}OH\\C\begin{cases}=Az.AzH.C^6H^5\\CH^3\end{cases}\end{cases} = BrC^6H^3\begin{cases}O\\CH\begin{cases}\\CH^3\end{cases}\end{cases}\!\!>Az.AzH\ C^6H^3$$

que nous dénommons « bromoxazolide ». Ce composé se dépose de ses solutions alcooliques en feuillets jaunes brillants ; ou, si l'on opère en liqueurs étendues, en cristaux bien formés, solubles dans la plupart des véhicules organiques, insoluble dans les lessives alcalines étendues. Il fond à 167°.

Si l'on condense de même avec la phénylhydrazine l'o-acétylparachlorphénol, fusible à 57°, on aboutit à la « chloroxazolide » en cristaux jaunes fusibles à 172°.

Ces nouveaux produits sont destinés à l'usage médical.

Procédé de préparation de dichloroxypurines alcoylées, C. F. Boehringer et fils, à Waldhof près Mannheim. — (Br. allemand, 96854, du 26 novembre 1896.)

On ne connait jusqu'ici que les dérivés méthylés de la dichloroxypurine : l'α-dichloroxyméthylpurine, la β-dichloroxyméthylpurine et la dichloroxydiméthylpurine sont les seuls dérivés alcoylés qu'on en ait préparés. La première a été obtenue en partant d'un mélange d'acides méthyluriques (1). La β-dichloroxyméthylpurine est un produit de décomposition de la caféine, de la théobromine ou de l'acide d-diméthylurique (2). Enfin la dichloroxydiméthylpurine dérive soit de l'acide α-triméthylurique, par perte de méthyle (3) ou de l'action de l'iodure de méthyle sur les sels de plomb monométhylés α ou β (4).

Nous avons reconnu qu'il est facile d'obtenir des dichloroxypurines alcoylées en partant de la (2-6) dichlor (8) oxypurine du brevet n° 94076 en faisant agir un éther halogènalcoylé sur un sel de cette dichloroxypurine. On peut opérer à sec avec les sels neutres ou acides ou en solution alcaline. Suivant les proportions on arrive à une dichloroxypurine mono ou dialcoylée. Dans l'action ménagée de l'iodure de méthyle, c'est la β méthyldichloroxypurine qui paraît seule prendre naissance.

Procédé de préparation d'hétéroxanthine, de paraxanthine et d'hypoxanthine méthylées au moyen de la théobromine. Bœhringer et fils à Waldhof. — (Br. allemand, 96925, du 11 mars 1897.)

La théobromine (3-7-diméthylxanthine) traitée par l'oxychlorure de phosphore perd un méthyle et engendre la 7-méthyl-2,6-dichlorpurine :

$$\begin{array}{l}Az = C - Cl\\ |\quad\quad\ |\quad\quad\quad /CH^3\\ Cl.C\quad C - Az\\ \|\quad\quad\ \|\quad\quad\quad \rangle CH\\ Az - C - Az /\!/\end{array}$$

qui, traitée par un alcali se transforme en 7-méthyl-6-oxy-2-chlorpurine :

$$\begin{array}{l}HAz - CO\\ |\quad\quad\ |\quad\quad\quad /CH^3\\ Cl.C\quad C - Az\\ \|\quad\quad\ \|\quad\quad\quad \rangle CH\\ Az - C - Az /\!/\end{array}$$

(1) *Berichte*, 17, p. 330. — (2) *Berichte*, 28, pp. 2188 et 2490. — (3) *Berichte*, 28, p. 2494.
(4) *Berichte*, 17, p. 333 et 28, pp. 2490 et 2494.

Celle-ci, chauffée avec de l'acide chlorhydrique, échange facilement son dernier atome de chlore contre de l'hydroxyle et par réduction au moyen d'acide iodhydrique, en présence d'iodure de phosphonium remplace cet atome de chlore par de l'hydrogène. On obtient, dans la première réaction, l'hétéroxanthine (7-méthylxanthine) :

```
HAz — CO
 |     |    /CH³
OC     C — Az
 |     ||    \
HAz — C  — Az//CH
```

et par réduction la 7-méthylhypoxanthine :

```
HAz — CO
 |     |    /CH³
HC     C — Az
 ||    ||    \
Az  — C  — Az//CH
```

Si avant de saponifier ou de réduire la 7-méthyl-5-oxy-2-chlorpurine, on la méthyle, les réactions ci-dessus conduisent à la paraxanthine (1-7-diméthylxanthine) et à la (1-7) diméthylhypoxanthine.

```
H³C — Az — CO
       |     |    /CH³
      OC     C — Az
       |     ||    \
      HAz — C  — Az//CH
```

et

```
H³C — Az — CO
       |     |    /CH³
      HC     C — Az
       ||    ||    \
      Az  — C  — Az//CH
```

La diméthylhypoxanthine peut aussi se préparer par méthylation de la 7-méthylhypoxanthine.

La 7-méthylxanthine est identique à l'hétéroxanthine étudiée par Kruger et Salomon (1), et par Bondzynski et Gottlieb (2).

La 1-7-diméthylxanthine synthétique est identique à la paraxanthine extraite des urines.

La 7-méthylhypoxanthine n'a pas été décrite jusqu'ici ; c'est un composé très soluble dans l'eau, à point de fusion indécis, voisin de 353°.

La 1-7 diméthylhypoxanthine que nous avons obtenue offre les caractères spécifiques que lui attribue Kruger (3).

Amino et hydrazino dérivés de la purine. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof. — (Br. allemand, 96926. — 12 mars 1897.)

Comme composés du type que l'on peut obtenir suivant le présent brevet, on ne connaît que l'aminocaféine et l'hydrazino caféine (4). Les deux composés contiennent le groupe amino ou hydrazino substituant dans le noyau parabanique de la molécule (5).

Nous préparons des amino ou hydrazinodérivés de la purine substitués dans le noyau alloxane en faisant agir l'ammoniaque ou l'hydrazine sur des purines halogénées dans le noyau alloxane. En chauffant par exemple à 130° en autoclave la 3-7-diméthyl-6-chlor-2,8-dioxypurine avec de l'ammoniaque aqueuse saturée à 0°, nous obtenons la 3-7-diméthyl-6-amino 2-8-dioxypurine :

```
        Az == C — AzH²
         |     |    /CH³
        OC     C — Az
         |     ||    \
H³C.Az — C  —  C—AzH//CO
```

En faisant bouillir une solution aqueuse de 7-méthyl-2-6-dichlorpurine avec un excès d'hydrazine, nous obtenons de même, à côté de méthylhydrazochlorpurine, la 7-méthyl-2-hydrazino-6-chlorpurine :

```
         Az — C — Cl
          |    |    /CH³
H³Az² — C     C — Az
          ||   ||    \
         Az — C — Az//CH
```

Les aminopurines sont des bases assez fortes, dont les sels sont en général bien cristallisés. Comme la guanine, elles échangent leur groupe amino contre de l'hydroxyle lorsqu'on les traite par l'acide nitreux.

Le dérivé hydrazinique dont nous venons de parler donne aussi des sels ; le picrate est peu soluble et fond à 160-162°.

Procédé de préparation de l'adénine. C. R. Bœhringer et fils, à Waldhof. — (Br. allemand, 96927, du 24 mars 1897.)

La 6-amino-2,8-dichlorpurine obtenue d'après le procédé du brevet 96926 (précédent) au moyen de la 2-6-8-trichlorpurine, est réduite par 10 parties d'acide iodhydrique fumant en présence d'iodure de phosphonium. Le produit de réduction est l'iodhydrate d'une base incolore qu'il est facile d'obtenir pure par cristallisation dans l'eau.

Cette base est l'*adénine* décrite par Kossel (6) que cette synthèse caractérise comme une 6 amino-purine.

```
Az == C — AzH²
 |     |
HC     C — AzH
 ||    ||     \
Az  — C  — Az//CH
```

Préparation de peroxyde de trinitrophényl sodium. Arnold Boswinkel. — (Br. allemand, 96855, du 27 juin 1897.)

Déjà signalé comme brevet américain. Le procédé consiste à chauffer en solution aqueuse un halogène (chlorure-bromure) de picryle avec du peroxyde de sodium ; il se forme du peroxyde de trinitrophénylsodium, en cristaux prismatiques (prismes quadratiques rhombiques) rouges, bruns, stables à l'air, solubles dans l'eau en un liquide brunâtre d'un goût extrêmement amer. Point de fusion vers 154° souvent précédé d'une violente explosion.

(1) *Zeitschr. f. phys. Chem.* 21 p. 169. — (2) *Berichte*, 1895, p. 1113. — (3) *Berichte*, 26, p. 1921).
(4) *Liebig's Ann.* 215, p. 265 et *Berichte* 27 p. 3090). — (5) Voyez Fischer, *Berichte*, 30, p. 553.
(6) *Zeitschr. f. phys. Chem.* 10, p. 250.

Dérivés acidylés des cyclobases asymétriques stables de la série des acétonalkamines. Addition aux brevets nos 90069 et 95620 Chemische Fabrik auf Actien — anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, 97009, du 10 mai 1896.)

Les cyclobases asymétriques visées dans ce brevet s'obtiennent suivant les indications des brevets nos 96539 ou 93621. En leur appliquant le procédé du brevet 90069, il est facile d'y remplacer l'hydrogène du groupe hydroxyle par un groupe anesthésiophore : benzoyle, phénacétyle, cinnamyle, etc.

Le dérivé benzoylé de la valéryldiacétonalkamine, stable, fusible à 80-82° cristallise de l'éther de pétrole en aiguilles brillantes fondant à 65-66°. Son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau d'où il se sésépare en petit cristaux trapus, incolores comme verre.

Le dérivé totuylé de la benzaldiacétonalkamine stable fond à 78-80° ; la cinnamylebenzaldiacétonalkamine à 118-119°.

Préparation de diméthylamidophényldiméthylpyrazolon. Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning à Hœchst. — (Br. allemand, 97011, du 31 janvier 1897.)

On méthyle au moyen de l'iodure en solution méthylique le 1-p-amidophényl-3-méthyl-5 pyrazolon, ou l'un de ses dérivés comme :

1-p-acétylamidophényl-4-méthyl-5-pyrazolon
1 p-acétylamidophényl-3-méthyl 5-acétylpyrazolon
1-p-amidophényl 3-méthyl-5-éthylpyrazolon
1-p-amidophényl-2-3 diméthyl-5-pyrazolon.

La diméthylamidobase est déplacée par un alcali du produit de la réaction.

Par recristallisation dans l'éther acétique ou dans la ligroïne bouillant à 100-130°, on obtient le diméthylamidophényldiméthylpyrazolon :

$$\begin{array}{c} CH^3 - Az - Az - C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ \diagup \qquad \diagdown \\ CH^3 - C = CH - CO \end{array}$$

en prismes incolores ou en feuillets fondant à 134 135°. Cette base est soluble dans l'eau, les acides étendus, l'alcool, la benzine ; elle se dissout peu dans l'éther et la ligroïne. Traitée par l'acide nitreux, elle donne la p-diméthylamido-4-nitroso-antipyrine, colorée en vert.

Procédé de préparation du guaéthol. Kalle et Cie, à Biebrich, addition au no 95339. — (Br. allemand, 97012, du 6 avril 1897.)

Dans le brevet no 95339 nous avons décrit la préparation du guayacol par décomposition de l'o-diazoanisol au moyen d'acide sulfurique.

En traitant de la même manière l'o phénétidine par l'acide nitreux et décomposant le diazodérivé en milieu sulfurique à 135-140°, il distille du guaéhtol pur, fondant à 28-29°C.

Préparation d'acide pyrocatéchine-p. sulfonique par fusion alcaline des acides m-halogène phénol-p. sulfoniques. Société chimique des usines du Rhone, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier à Lyon. — (Br. allemand, 97099. — 16 juillet 1896).

Le sel alcalin d'un acide m-halogènephénol-p. sulfonique est additionné de soude caustique — 1/2 à 1 fois son poids — en solution aqueuse. On chauffe en remuant, soit à la pression atmosphérique soit en autoclave, pendant une dizaine d'heures, en poussant à la fin la température au-dessus de 250°C.

La cuite est reprise par l'eau ; on neutralise par un acide minéral, de préférence l'acide sulfurique à 30 % environ. La solution est évaporée à consistance sirupeuse et abandonnée à cristallisation. Après séparation du sulfate de soude, on chauffe la liqueur avec un acide minéral et isole, par les moyens connus, la pyrocatéchine formée.

Procédé pour séparer des bases alcooliques pures, anhydres, (hydramines) par distillation fractionnée de leurs solutions aqueuses. Ludwig Knorr, à Iéna. — (Br. allemand, 97102, du 30 mars 1897.)

On admet généralement que les hydramines comme l'oxéthylamine (1-2-éthanolamine) la dioxéthylamine, etc., ne distillent pas sans décomposition. L'auteur a constaté que les trois oxéthylamines peuvent être distillées sans altération. Il est donc facile de les séparer par distillation fractionnée, l'oxéthylamine bouillant à 171°, la dioxéthylamine à 270°, et, sous pression réduite à 158 millimètres de mercure à 217-218°, et la trioxéthylamine, sous la même pression, à 277-279°.

Pour préparer ces hydramines, on neutralise exactement par un acide le produit de réaction de l'éthylène chlorhydrine avec la potasse caustique et l'on rectifie.

Le même procédé permet d'isoler et de purifier les oxéthylamines substituées.

Procédé de préparation de méthényl di-p-phénétidine et de méthényl di-p-asidine. Carl Goldschmidt, à Francfort. — (Br. allemand, 97103, du 9 juillet 1967.)

En chauffant au bain-marie, avec réfrigérant à reflux, un mélange de :

p-phénétidine.	34,6	kilogrammes
Ether orthoformique	14,8	»
Alcool	9,5	»

et versant le produit de la réaction dans l'eau légèrement alcaline, il se sépare une huile qui se concrète bientôt. On purifie par cristallisation dans l'alcool. La base pure fond à 114°.

Ce composé jouit de la propriété d'insensibiliser la peau ; à petite dose il combat efficacement le mal de mer.

Préparation désinfectante à base de formaldéhyde et d'urée. Carl Goldschmidt, à Francfort. — (Br. allemamd 97164 du 21 février 1897).

On fait agir sur une solution alcaline d'urée (1 kilogramme) un excès d'aldéhyde formique (5 kilogrammes de solution à 40 %). Après 24 heures de contact, on obtient un précipité amorphe, blanc, produit de condensation de deux molécules d'aldéhyde avec 1 molécule d'urée.

$$CO\begin{cases} AzH^2.CH^2O \\ AzH^2.CH^2O \end{cases}$$

Le rendement est meilleur lorsqu'on emploie la potasse comme alcali.

La nouvelle formaldéhydurée est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Elle se dissout dans l'eau chaude en se décomposant en partie. Elle se décompose aussi, peu à peu, à l'air, en dégageant de l'aldéhyde formique.

Ce produit diffère des produits de condensation de l'urée avec l'aldéhyde formique, obtenus en milieu acide (1) qui résultent vraisemblablement de l'union de 2 molécules d'urée avec 3 de formaldéhyde et élimination de 2 molécules d'eau, notamment par sa solubilité, sans décomposition. dans les acides minéraux étendus.

Procédé de préparation de produits d'addition de l'iodoforme et de bases soufrées quaternaires ou de leurs sels. Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, Elberfeld.— (Br. allemand, 97207 du 2 février 1897.)

L'iodoforme engendre des produits d'addition avec les sulfures quaternaires, notamment les sulfoniumbases ou leurs sels. Ces composés contenant à la fois du soufre et de l'iode offrent de l'intérêt pour la thérapeutique.

La réaction a toujours lieu entre 1 molécule d'iodoforme et 1 atome de soufre quaternaire. Ces combinaisons sulfurées quaternaires se forment par l'action d'éthers alcoylhalogénés sur les sulfures, disulfures organiques et combinaisons analogues, mercaptols, par exemple.

Les produits d'addition se forment facilement en broyant au mortier les deux constituants, en présence d'une petite quantité de solvant, ou encore par le mélange des solutions.

On peut aussi les obtenir en mélangeant les proportions voulues d'iodoforme, de sulfure organique et d'éther alcoylhalogéné.

Tous ces nouveaux composés sont cristallisables, colorés en jaune plus ou moins foncé ou brun, insolubles dans la plupart des solvants à froid, solubles dans l'alcool chaud. L'eau chaude (non l'eau froide), les acides ou les alcalis dilués les scindent peu à peu en leurs constituants.

L'iodoforme-iodure de triéthylsulfonium obtenu en unissant l'iodoforme à l'iodure $S(CH^3)^3I$ est en feuillets brillants fondant à 142°, rappelant à s'y méprendre la couleur et l'aspect de l'iodoforme.

La combinaison iodoformique de l'iodéthyle-diéthylsulfométhane :

$$CH^2\begin{cases} S\begin{cases} I \\ (C^2H^5)^2.CH^3I \end{cases} \\ S\begin{cases} (C^2H^5)^2.CH^3I \\ I \end{cases} \end{cases} \quad \text{fond à 125°C.}$$

Procédé de préparation d'acide o-phtalaldéhydique, Société chimique des usines du Rhone, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand, 97241, du 18 avril 1897.)

En traitant, suivant les prescriptions du brevet 94018 l'acide o-glyoxylbenzoïque par l'aniline, il ne se forme pas de benzylidénanilide. On obtient, comme produit principal de la réaction, un corps presque insoluble dans la plupart des solvants, fondant au-dessus de 250° et transformable en acide o-phtalaldéhydique par le procédé suivant :

L'acide o-glyoxylbenzoïque, traité en solution aqueuse étendue par l'aniline, fournit un sel, soluble dans l'eau, de la composition :

$$C^6H^4\begin{cases} \overset{\displaystyle Az.C^6H^5}{\overset{\|}{C}}.COOH.AzH^2.C^6H^5 \\ COOH.AzH^2.C^6H^5 \end{cases}$$

Ce sel, ou l'acide qu'on en déplace, est chauffé à fusion, soit dans le vide, soit à la pression ordinaire, avec ou sans le concours d'un véhicule comme le toluène, le xylène, etc. Le produit de cette réaction, fondant à 174° n'est autre que l'acide anilidobenzylidénorthocarbonique décrit par Racine (2).

$$C^6H^4\begin{cases} CH : Az.C^6H^3 \\ CO^2H. \end{cases}$$

Chauffé avec un acide minéral, il se saponifie en aniline et acide o-phtalaldéhydique :

$$C^6H^4\begin{cases} COH \\ CO^2H \end{cases}$$

(1) *Berichte*, 29, p. 2438). — (2) *Ann. der Chem.*, 239, p. 89.

Procédé de préparation d'une methylphénemorpholine, Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 97242, du 7 juillet 1897.)

On chauffe en vase clos pendant une ou deux heures à 100° de l'o-nitrophénate alcalin avec son poids de chloracétone, à sec ou en présence d'un solvant (acétone). Il se forme de l'orthonitrophénacétol :

$$C_6H_4 \begin{cases} O - CH^2 - CO - CH^3 \\ AzO^2 \end{cases}$$

Ce composé, aisément soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le benzène, fond à 69°. Par réduction il fournit la méthylphènemorpholine :

$$C_6H_4 \begin{cases} O - CH^2 \\ AzH - CH(CH^3) \end{cases}$$

substance intéressante par ses propriétés narcotiques. Elle se présente sous la forme d'une huile très réfringente, incolore, bouillant sous 12 millimètres de pression à 150-152°. Son chlorhydrate est en gros cristaux, bien solubles dans l'eau et dans l'alcool. Son dérivé acétylé se sépare d'une solution alcoolique en aiguilles dures, fusibles à 87°.

Procédé de préparation de dérivés du guayacol et de la créosote, Société chimique des usines du Rhone, anciennement, Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. anglais, n° 27527, du 3 décembre 1896.)

En faisant agir sur un sel alcalin du guayacol ou de la créosote, en solution alcoolique, du trichlorure de phosphore, on obtient des éthers phosphoreux correspondants, On isole ces composés en lavant à l'eau le résidu de la distillation de l'alcool et recristallisant dans l'alcool ou dans un autre solvant approprié.

On peut aussi faire agir le trichlorure à sec sur le sel de sodium ou de potassium des phénols et pousser la température jusque vers 200° où de l'acide chlorhydrique commence à se dégager. On isole et purifie comme ci-dessus les phosphites qui offrent de l'intérêt pour le traitement de la tuberculose.

Procédé de préparation de dérivés chlorés du toluène, Société chimique des usines du Rhone, anciennement, Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. anglais, n° 29717, du 24 décembre 1896.)

Dans du chlorure o-toluènesulfonique maintenu à une température de 150-200°, on dirige du chlore sec en proportion égale à 2 molécules pour 1 de chlorure o-toluènesulfonique. Il se produit du chlorure de benzylidène orthochloré qu'on isole par rectification en recueil'ant les fractions bouillant entre 225 et 235.

Si l'on traite de même le chlorure p-toluènesulfonique, il se forme du chlorure de benzylidène p-chloré et du p-chlorphénylchloroforme. On rectifie dans le vide.

Dans les deux cas la réaction est plus rapide en présence d'une petite quantité de pentachlorure de phosphore.

Lorsqu'on traite le chlorure de benzylidène orthochloré par de l'acide sulfurique à 100 $^0/_0$, il se transforme nettement en aldéhyde o-chlorobenzoïque.

Préparations thérapeutiques extraites d'organes, par Hoffmann, La Roche et Cie, à Bâle (Suisse) — (Br. anglais, n° 29446, du 22 décembre 1896.)

Les organes à extraire, glandes thyréoïde, prostate, etc., sont hachés et extraits à deux ou plusieurs reprises par une solution étendue de sel marin. L'extrait obtenu est clarifié par filtration, additionné d'une solution de tannin et chauffé au bain-marie jusqu'à parfaite coagulation. On jette alors sur filtre et après avoir lavé et exprimé la masse, on la sèche à basse température, pulvérise et conserve sous cette forme pour l'usage.

CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA. — CELLULOID

Procédé pour conserver les toiles d'enveloppage employées pour la vulcanisation du caoutchouc, Victor Giraud, à Lyon.

Les toiles employées pour envelopper le caoutchouc lors de la vulcanisation en autoclave périssent assez rapidement par suite de la formation dans l'atmosphère des autoclaves de gaz sulfurés qui s'oxydent au contact de l'air en formant de l'acide sulfurique. Pour éviter la corrosion de ces enveloppes, l'auteur les imprègne au préalable avec un lait de chaux ou un autre réactif alcalin.

Procédé pour empêcher le caoutchouc et la gutta-percha de durcir, Eugène Hornung et Stefan Hansel, à Vienne. — (Br. allemand, 97113, du 13 avril 1897.)

Pour empêcher le durcissement des objets en caoutchouc vulcanisé, les auteurs incorporent au mélange, avant vulcanisation, un tannate de gélatine insolubilisée par un moyen quelconque et une certaine proportion d'huile vulcanisée (c'est-à-dire de factice), préalablement gonflée dans de la benzine ou de l'essence de térébenthine.

PHOTOGRAPHIE. — PHOTOGRAVURE. — REPRODUCTIONS

Procédé pour obtenir, d'après un négatif ou un positif, plusieurs images photographiques monochromatiques se complétant pour former une image en couleurs, Charles Louis Adrien Brasseur et Sébastien Pascal Sampolo, à New-York. — (Br. allemand, 96773, du 23 juin 1896.)

Ce procédé est une modification de la méthode de reproduction connue en trois couleurs. On dispose au-devant de la plaque sensible une plaque de verre formée par un assemblage de tranches tricolores minces, se succédant toujours dans le même ordre, bleues, rouges, jaunes. On copie l'image obtenue et en l'examinant à travers le même réseau exactement repéré, on perçoit une image colorée.

Avec un pareil négatif (ou positif) il est possible d'obtenir trois positifs (ou négatifs) dont chacun

correspond à l'une des couleurs de l'assemblage. Si l'on veut par exemple un positif qui ne reproduise que les rayons rouges, on copie le négatif tricolore ainsi dénommé pour abréger) sous le réticule à tranches, en place bien exacte, recouvert d'une plaque de verre rouge. Seuls, les rayons de cette couleur traversent ce système, la plaque rouge absorbant les rayons bleus et jaunes. On a donc un positif impressionné par les seuls rayons rouges, par bandes séparées par des espaces blancs de la double épaisseur d'une bande.

Cet inconvénient peut être écarté par exemple en faisant glisser légèrement le papier, durant l'exposition ou en lui donnant une inclinaison convenable.

On prépare de même des négatifs (ou positifs) correspondant aux rayons bleus et jaunes, au moyen de plaques de verre convenablement colorées.

Pour des reproductions, on peut prendre directement trois négatifs, en disposant devant la plaque impressionnée le même réticule tricolore assemblé avec une plaque rouge, puis jaune et bleue.

Le même procédé est applicable, avec des modifications qu'il est facile d'imaginer, à la photographie en deux couleurs.

Procédé de préparation d'une émulsion sensible, Herm. Wandrowski, à Cologne-Ehrenfeld. — (Br. allemand, 97115, du 6 juillet 1895.)

Emulsions albumineuses obtenues en émulsionnant les produits sensibilisateurs suivant les procédés ordinaires avec une proportion de gélatine juste suffisante et ajoutant ensuite la solution d'albumine.

Procédé de préparation de papiers à copie directe, inaltérables, offrant un maximum de sensibilité pour les rayons les moins réfrangibles du spectre, Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand, n° 97116, du 30 mars 1897.)

Les papiers sont sensibilisés dans des bains analogues à ceux employés dans le même but pour les négatifs, auxquels on ajoute des substances fluorescentes impressionnables par les rayons peu réfrangibles du spectre. On peut employer entre autres la chlorophylle, la rhodamine, le rose bengale, l'érythrosine, l'éosine, l'auramine.

FIBRES. — TEXTILES. — TEINTURE. — APPRÊTS

Nouveau procédé de mordançage, F. J. Oakes, à New-York. — (Br. américain, n° 601673, du 5 avril 1898.)

Ce nouveau procédé appliqué aux filés ou aux tissus consiste à donner un premier bain en acide tannique ou extraits de substances tannantes, suivi d'un bain en chromate ou bichromate. Sur ce fond on peut teindre en nuances quelconques (?).

Procédé de préparation de crin artificiel, Hugo Waldemar Langbeck, à Loughton (Essex). — (Br. allemand, 96541, du 16 avril 1897.)

On obtient une sorte de crin artificiel élastique, inaltérable même à l'humidité en décreusant des fibres végétales comme le sparte, la laine d'agave, etc, dans un bain d'alcali faible. On lave ensuite, teint, sèche et imprègne avec la solution d'une résine dans l'alcool ou dans un autre solvant approprié.

Procédé de préparation d'une fibre d'orties, William Warburton, à Stockport (Angleterre). — (Br. allemand, n° 96542, du 27 avril 1897.)

Modification au procédé connu de décreusage ou rouissage de l'ortie par des solutions de savon, de soude et de pétrole consistant à ajouter à ces bains un carbonate dégageant de l'acide carbonique (bicarbonate de soude) et à opérer sous pression à une température plus élevée. Le dégagement d'acide carbonique provoque le gonflement et la rupture du réseau cellulaire qui relie les fibres en même temps qu'il facilite la dissolution des résines et substances incrustantes par la lessive savonneuse et le pétrole.

Mercerisage des fibres végétales, Farbenfabriken, anciennement, F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. belge, n° 132033, du 22 novembre 1897,) (Chem. Ztg.)

On sait que la fibre végétale subit, sous l'action des lessives alcalines, un retrait sensible, en même temps elle devient plus résistante à la rupture et plus apte à attirer et à fixer les matières colorantes.

Thomas et Prevost ont proposé de maintenir la fibre tendue durant la mercerisation pour s'opposer à son retrait. Nous avons trouvé qu'on obtient le même résultat lorsqu'on ajoute de la glycérine en proportion suffisante au bain alcalin.

On immerge par exemple de la fibre de coton en fil ou tissu dans un bain composé de :

Soude caustique à 38°Bé	2 parties
Glycérine	1 »

Lorsque la fibre a pris un aspect parcheminé, on lave et sèche. A ce traitement le coton ne rentre pas ; sa résistance est augmentée de 23 % en même temps que son affinité pour les matières colorantes. L'influence de la glycérine, qui empêche le coton de se rétrécir est si marquée que, même plongé dans des bains de soude caustique à 50°Bé, coupés de glycérine, cette fibre n'est pas gélatinisée et détruite.

Au lieu d'ajouter la glycérine au bain caustique, on peut en imprégner au préalable la fibre qui passe ensuite en lessive de soude.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

BOISSONS

Procédé chimique de fabrication d'un produit dit : « Pulque mexicano », par Calleja, rep par Thirion. — (Br. 272782. — 3 décembre 1897. — 16 mars 1898.)

Objet du brevet. — Le pulque est le produit de la fermentation de la sève d'un *Agave* dit *Magney-Manso*, boisson découverte par les Toltèques. La sève se nomme *Aguamel* C'est un liquide incolore ou légèrement blanchâtre, limpide, de saveur sucrée, agréable et légèrement caustique. Un *Magney-Manso* donne, en moyenne, 4 litres de sève par 24 heures, 1 1/2 l. au lever du soleil, 1 litre à midi et 1 1/2 l. au coucher. Elle présente la composition suivante D = 1,045 à 1,055. Eau 900 à 800 grammes; sucres, 90 à 160 ; pectine, 3 à 5 ; sels, 507. Le Pulque de bonne qualité contient D = 0,900 à 0,990. Eau, 900 grammes ; alcool, 45 à 85 ; pectine, 3 à 8 ; glycérine 2 ; acide succinique, 1,4 ; sels, 3 à 4 ; sucre en proportion variable suivant le degré de fermentation, huile essentielle. On peut préparer de l'*Aguamel* avec de la pectine, du sucre et de l'eau, de n'importe quel végétal, en faisant fermenter. On peut aussi préparer directement en faisant une solution sucrée contenant une quantité de sucre calculée pour la teneur en alcool voulue. On y ajoute 5 kilogrammes de pectine par 1000 kilogrammes de liquide, on fait fermenter.

ACOOL. — ÉTHER. — VIN. — VINAIGRE

Procédé de fabrication de l'alcool éthylique extrait de la cellulose, spécialement du bois, par Zdarck, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 272432. — 22 novembre 1897. — 7 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire le bois avec de l'acide sulfurique hydraté ou anhydre ou leur mélange dans la proportion de 1/10 à 3 °/₀ du poids de l'eau de brassage pendant 1/4 d'heure à 130-170° sous 1/2 à 2 atmosphères de pression. On peut additionner l'acide sulfurique de 1/100 jusqu'à 5 °/₀ d'acide nitrique. Enfin on sature l'acide sulfurique par la chaux en quantité exacte, puis on soumet à la distillation à 118-130° pour distiller l'acide acétique et les produits empyreumatiques ; ou bien on sature tous les acides par la chaux, et l'on détruit les matières empyreumatiques par électrolyse ; enfin on concentre la liqueur et on fait fermenter.

Perfectionnements aux épurateurs de flegmes et alcools bruts, par Jannet, rep. par Delage. — (Br. 273372. — 12 décembre 1897. — 7 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un courant d'air chaud pour éliminer les produits éthérés et aldéhydes.

Procédé de vieillissement accéléré des boissons alcooliques, par Morel de Tangry, à Anvers, rep par Chassevent. — (Br. 273483. — 24 décembre 1897. — 13 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les boissons en couches minces à une circulation à l'abri de l'air extérieur pendant laquelle elles varient graduellement de température en deux périodes : la première ascendante, en portant les boissons de la température ordinaire à + 55° C. ; la seconde descendante, pendant laquelle elles se refroidissent progressivement de + 55° C., à la température ordinaire dendant un temps variable avec la nature et la qualité des boissons mises en traitement.

Procédé perfectionné réalisant simultanément la décoloration des moûts de raisin et des vins, et l'amélioration de leurs bouquets et de celui des eaux-de-vie dérivées, et préservant les vins de la maladie, par Martinand, rep. par Maulvault. — (Br. 273650. — 31 décembre 1897. — 18 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire rapidement par pressurage la totalité du jus que le raisin peut fournir en refroidissant, si besoin est pour éviter toute fermentation. Ceci fait, on ajoute à la dose de 10 à 20 grammes par hectolitre une substance puissamment oxydante comme peroxydes alcalins ou autres, un phénol polyatomique combiné avec un alcali, un tannate alcalin, et additionne le tout de charbon animal ou végétal lavé et pulvérulent.

SUCRE

Dispositif pour la cristallisation des masses cuites préparées avec les arrières-produits, par Fölscher, rep. par Litzelmann et Taelfer. — (Br. 271635. — 25 octobre 1897. — 7 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à abandonner la masse à elle-même dans une colonne élevée et à en soutirer périodiquement à la base de la masse cristallisée, tandis qu'au sommet de l'appareil on ajoute de la masse fraîche.

Procédé de cristallisation, par Abraham, ingénieur à Kiew (Russie), rep. par Chassevent. — (Br. 271460. — 19 octobre 1897. — 3 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer une masse mère de cristaux au filet avec une partie des liquides à cristalliser puis à ajouter cette masse mère aux liqueurs qui cristallisent. Pour empêcher les cristaux d'adhérer entre eux, on additionne de mélasse ou on produit le mouvement de la masse au moyen d'air comprimé ou autre gaz inerte.

Nouveau procédé d'épuration des jus sucrés appelé carbonatation centrifuge, par Huguette, 162-164, Boulevard Voltaire (Paris). — (Br. 272567. — 27 novembre 1897. — 10 mars 1898.

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les jus de diffusion par 2 à 3 millièmes de chaux ou

de baryte (on peut introduire dans des turbines et soumettre à la force centrifuge), et à faire ensuite venir un courant d'acide carbonique. Le jus devient presque incolore; pour le décolorer complètement on peut employer l'acide sulfureux. Enfin, on achève de purifier par addition de 2 à 3 millièmes de chaux, puis carbonatation.

Procédé d'épuration des égouts de turbinage et mélasses obtenus dans la fabrication du sucre de betterave, de canne et autres matières premières analogues, par Ander, à Magdebourg, rep. par Thirion. — (Br. 272790. — 3 décembre 1897. — 16 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter des mélasses, de la manière connue, leur teneur en alcali par l'alcool et l'acide sulfurique, puis à mélanger intimement à la liqueur filtrée alcoolique une proportion d'oxyde de plomb très divisé variant de 8 à 12 parties pour 100 parties de liqueur primitive (on peut employer le carbonate ou le sucrate); 75 °/₀ des non-sucres sont précipités et séparés. On élimine l'alcool, et on se débarrasse du plomb en traitant à 30°C. environ avec du charbon. Le lignite lavé avec l'acide chlorhydrique réussit bien; on en ajoute 10 à 15 °/₀. On filtre, on précipite par l'acide sulfurique la liqueur filtrée, de façon à ce que le plomb reste en petite quantité dans la liqueur, puis, on traite par la chaux et l'acide carbonique.

Procédé pour le travail des égouts et la réduction du travail des produits secondaires dans les sucreries, par Steutzel, directeur de sucrerie à Eichenbarleben (Saxe), rep. par Bert. — (Br. 272835. — 6 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les égouts provenant de la masse de jus épais purs ou de jus clairs (pauvres) jusqu'à concentration successive voulue du jus épais, d'un lait de chaux à 45°B. correspondant à 3 °/₀ de chaux caustique du poids absolu de l'égout non étendu; cuire 15 à 20 minutes, saturer par de l'acide carbonique, jusqu'à 0.15 d'alcalinité, presser, traiter la solution sucrée par de l'acide sulfurique; faire une courte cuite énergique, filtrer et ajouter à des jus de betteraves riches, en quantité telle que cela est nécessaire pour obtenir la formation de cristaux durs.

Procédé de purification des clairces épuisées de raffinerie, par Gebracht et Wiechmann, rep. par Assi et Genès. — (Br. 273167. — 14 décembre 1897. — 28 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les clairces à 20°B. de 0,5 à 1 °/₀ de lait de chaux, baryte, strontiane, etc., faire bouillir deux heures dans le vide; saturer ensuite par un acide, bouillir 1/2 à 1 heure dans le vide. Le sirop obtenu est ensuite soumis aux opérations de filtration, clarification et concentration dans le vide jusqu'au degré voulu.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé d'épuration des eaux ménagères et fétides des villes, par Société Allgemeine Bau Gesellschaft fur Wasser Versorgung und Canalisirung Erich Mertin et Cᵒ, rep. par Freydier Dubreul. — (Br. 271296. — 15 octobre 1897. — 28 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Emploi d'agents microbiens anaérobiens, puis de microbes aérobiens et nitrifiants (?)

Procédé et appareil pour le traitement des déchets, ordures et autres détritus, par Rissmuller, rep. par Bert. — (Br. 271474. — 19 octobre 1897. — 3 février 1898.)

Objet du brevet. — Faire bouillir avec un acide pour séparer les graisses et désagréger les détritus; séparer par la force centrifuge.

Fabrication de nitrophosphate, par Coignet et Cie, manufacturier, à Paris, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 272534. — 25 novembre 1897. — 10 mars 1898.)

Objet du brevet. — Faire les superphosphates avec de l'acide nitrique au lieu d'acide sulfurique.

Procédé pour fabriquer des superphosphates doubles, par Dr Schüler — (Br. 273058. — 11 décembre 1897. — 25 mars 1898.)

Objet du brevet. — Faire bouillir à 110°C. du phosphate, du carbonate, de l'hydrate de chaux ou de la chaux vive avec de l'acide phosphorique.

Procédé nouveau destiné à combattre les maladies de la vigne, des plantes, oïdium, mildew, etc., par Bichon, à Montpellier (Hérault). — (Br. 273427. — 27 décembre 1897. — 7 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le sulfate de cuivre non par un alcali, mais par de l'hyposulfite de soude, à raison de 300 grammes au moins par hectolitre de solution de cuivre pur.

MATIÈRES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé de préparation d'aliments à base de caséine, par Société Chemische Fabrik auf actien Schering, rep. par Chassevent. — (Br. 271070. — 5 octobre 1897. — 21 janvier 1898.)

Objet du brevet. — L'*Eucasine* est un sel ammoniacal de caséine, tandis que la *nutrose* est un sel de soude. Le présent brevet a pour but la préparation d'un mélange de sel de caséine avec des albumoses, des peptones, etc.

Procédé pour augmenter la durée de conservation du bois créosoté, par Brissonnet, rep. par Blétry. — (Br. 271693. — 26 novembre 1897. — 9 février 1898).

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner la créosote d'un sel de créosote, carbonate, phosphate, etc., dans la proportion de 1 p. pour 50 p.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 271693. — 29 novembre 1897. — 15 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sels de créosote, par exemple, phosphate de créosote.

Description. — On prend : Créosote, 380 parties; Soude caustique, 120 ; Oxychlorure de phosphore, 1535. On peut dissoudre la créosote dans du toluène, de la benzine ou autre et chauffer au réfrigérant ascendant avec du sodium en quantité équimoléculaire, 23 parties de sodium pour 380 de créosote; laisser refroidir et faire tomber l'oxychlorure dilué dans le toluène.

Nouveau procédé de production de nouveaux extraits végétaux et de nouvelles peptones végétales d'utilité commerciale par la transformation de levures de toutes races en ces nouveaux produits d'utilité commerciale eux-mêmes, par Peteers, pharmacien à Schaarbeck près Bruxelles (Belgique) rep. par Baudard. — (Br. 272105. — 11 novembre 1897. — 24 février 1898).

Objet du brevet. — Préparation d'extraits végétaux au moyen de la levure.

Procédé de conservation des œufs, par Rover, rep. par Chassevent. — (Br. 272394. — 20 novembre 1897. — 5 mars 1898.)

Objet du brevet. — Emploi du saccharate de chaux pour la conservation des œufs.

Description. — Délayer 20 litres de chaux éteinte dans un mètre cube d'eau, ajouter le mélange suivant : 3 litres de sirop épais ou 6 litres de sirop clair, bien remuer avec 2 à 3 kilos de sel et 30 grammes de gélatine ou colle dissoute dans de l'eau chaude; laisser deux à trois jours et ajouter la liqueur claire à l'eau de chaux, laisser les œufs dans cette liqueur.

Stérilisation du lait à froid de façon à conserver toutes les qualités du lait cru, par De Lavallée, ingénieur à Chalieu-Molins, à Molins (Marne), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 272499. — 24 novembre 1897. — 8 mars 1898.)

Objet du brevet. — Soumettre le lait de suite après traite à l'action de l'acide carbonique sous 5 à 6 atmosphères de pression.

Nouveau procédé de conservation des matières alimentaires organiques de toutes sortes, par Ghinozzi, ingénieur à Florence. — (Br. 272417. — 29 novembre 1897. — 1er mars 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de l'acide carbonique sous pression ou sous pression normale.

Procédé de congélation des viandes, denrées alimentaires, etc., par Société Rouart à Montluçon, rep. par Fayet (Br. 273675. — 13 novembre 1897. — 28 mars 1898).

Objet du brevet. — Procédé consistant à congeler la viande, par exemple, dans un bain incongelable tel que glycérine, alcool et eau.

Procédé de fabrication de produits à base de caséine, solubles dans l'eau, par Backhaus, rep. par Thirion. — (Br. 273639. — 30 décembre 1897. — 18 avril 1898).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la caséine par un mélange en proportions déterminées de citrate de sodium alcalin, de citrate neutre, de bicarbonate de soude, de phosphate sodique.

Description. — On traite la caséine humide par 2,5 de citrate de sodium, faiblement alcalin, 2,5 du même sel neutre, et 0,25 de bicarbonate, 1,5 de citrate neutre et 1 gramme de phosphate tribasique pour 1 litre de lait.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — PARFUMERIE.

Procédé de préparation d'un savon de calcium soluble dans l'eau, par Wilczensky, rep. par Chassevent. — (Br. 271707. — 25 octobre 1897. — 9 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au savon calcaire obtenu par saponification des corps gras par la chaux, une certaine quantité de fluorure de sodium.

Description. — Ajouter à des corps gras un lait de chaux. Soumettre à l'ébullition jusqu'à formation du savon calcaire, puis faire bouillir avec du fluorure de sodium, 6 parties pour 4 parties de chaux employée.

Savon antiseptique à base de résorcine, par Guesquin, rep. par Maulvault. — (Br. 271857. — 2 novembre 1897. — 15 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à 100 kilogrammes de savon blanc 250 grammes de résorcine dissoute dans 2 kilogrammes de glycérine à 30°; aromatiser.

Procédé de désodorisation des graisses, par Dr Culmann à Hambourg, rep. par Julien et Boromé. (Br. 272144. — 12 novembre 1897. — 25 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le corps par un sel d'alumine et un courant de vapeur d'eau.

Description. — Traiter le corps gras par de l'alun ou du sulfate d'alumine, faire passer un courant de vapeur d'eau à 108-110° pendant deux à quatre heures. On ajoute 2 à 4 % d'alun ou de sulfate d'alumine au corps gras.

Procédé de saponification par des réactifs à l'état naissant, par Rivière, rep. par Bert. — (Br. 272314. — 12 novembre 1897. — 3 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les corps gras à l'action d'un carbure métallique.

Description. — Mélanger le corps gras avec 6 % d'eau contenant une petite quantité de savon de soude ou de potasse et ajouter le carbure pulvérisé.

Procédé de séparation du géraniol, du citronnellol contenus dans les essences de roses, de géraniums, de palma rosa, de citronnelle et autres, par Flatau et Labbé, rep. par Chassevent. — (Br. 272840. — 6 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le mélange de géraniol et de citronnellol en un mélange d'éthers phtaliques, puis à séparer ces éthers au moyen de la ligroïne, enfin saponifier.

Description. — On saponifie les essences avec deux fois leur volume d'une solution alcoolique de potasse à 3 % pendant une heure à deux heures. On lave ensuite à l'éther et rectifie dans le vide. On chauffe la portion distillée entre 120-140°, sous 15 millimètres de pression, au réfrigérant ascendant pendant une heure à une heure et demie à une température de 130°-150°, avec une quantité égale d'anhydride phtalique dissoute dans un volume égal d'hydrocarbure. On lave avec une solution concentrée de carbonate sodique, puis avec de l'éther. On décompose par une solution acide très étendue et on fractionne. Ensuite on traite par la ligroïne (bouillant entre 50°-60° C). L'éther phtalique du géraniol y est insoluble, tandis que celui du citronnellol s'y dissout. On sépare les deux couches, on fractionne soigneusement la ligroïne. On saponifie par la potasse alcoolique à 10 % pendant une heure à une heure et demie, puis on distille dans le vide.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 272840. — 20 décembre 1897. — 6 avril 1898.)

Objet du brevet. — On refroidit le mélange des deux éthers à 5 ou 6° ; l'éther du géraniol cristallise ; on lave à la ligroïne et on saponifie.

Perfectionnement dans la fabrication du musc artificiel, par Société dite Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse. — (Br. 272852. — 6 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dinitroazimides présentant l'odeur du musc consistant à diazoter les bases, puis à transformer en perbromure et à traiter par l'ammoniaque, ou bien à faire réagir l'acide azothydrique.

Description. — Exemple : Dissoudre 10 parties de butylxylidine dans 100 parties d'acide sulfurique concentré, ajouter à 0° 8 parties d'acide nitrique à 100 % dissous dans 50 parties d'acide sulfurique. Après quelque temps, on verse dans l'eau filtrée et fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi de belles aiguilles jaunes fusibles à 186° C. On dissout 100 parties de ce dérivé nitré dans 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. refroidi à 0°. On ajoute 25 à 30 parties de nitrite de sodium sec et finement pulvérisé, en agitant continuellement. On laisse reposer quelques heures, on verse sur la glace contenant 225 grammes de brome dissous dans une solution concentrée de 150 grammes de bromure de potassium. Le perbromure se sépare, on le lave et on l'introduit encore humide en agitant continuellement dans l'ammoniaque aqueuse en grand excès. Au bout d'une demi-heure, la réaction est terminée.

$$(1)\quad C^6(CH^3)C^4H^9(AzO^2)^2Az\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup\!\!\!\diagup Az\\ \diagdown SO^4H\end{matrix} + KBr^3 + Br = C^6H(CH^3)(C^4H^9)(AzO^2)^2.\underset{\underset{Br}{|}}{Az}.\underset{\underset{Br}{|}}{Az}.Br + KHSO^4$$

$$C^6(CH^3)(C^4H^9)(AzO^2)^2.\underset{\underset{Br}{|}}{Az}.\underset{\underset{Br}{|}}{Az}.Br + 4AzH^3 = C^6(CH^3)(C^4H^9)(AzO^2)^2.Az\begin{matrix}\diagup Az\\ \|\\ \diagdown Az\end{matrix} + 3AzH^4Br$$

On fait cristalliser dans l'alcool. Lamelles fusibles à 89° C. On peut au lieu de transformer en perbromure, traiter par 35 à 40 grammes d'azoture de sodium ou par l'acide azothydrique.

$$C^6(CH^3)(C^4H^9)(AzO^2)^2.Az\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup\!\!\!\diagup Az\\ \diagdown SO^4H\end{matrix} + Na.Az\begin{matrix}\diagup Az\\ \|\\ \diagdown Az\end{matrix} = C^6(CH^3)(C^4H^9)(AzO^2)^2.Az\begin{matrix}\diagup Az\\ \|\\ \diagdown Az\end{matrix} + NaHSO^4 + Az^2$$

Nouveau corps dénommé « Pseudo-ionone » et ses diverses transformations avec leur application industrielle notamment en parfumerie. Cert. d'add. au brevet du 27 avril 1893, par Tiemann, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 229683. — 6 octobre 1897. — 25 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'isoionone en partant de l'ionone ou de la pseudoionone en les soumettant à l'action des acides concentrés, spécialement de l'acide sulfurique à 66° B.

Description. — Exemple : Dans 3 à 4 parties d'acide sulfurique concentré, laisser tomber, en refroidissant bien et lentement goutte à goutte, avec agitation, 1 partie d'ionone. On laisse la température du mélange atteindre 30° C, on verse dans l'eau et on extrait à l'éther. On distille l'éther, puis on soumet à la distillation fractionnée le mélange d'ionone et d'isoionone. On recueille comme isoionone ce qui passe entre 135 et 145° C. sous 18 millimètres de pression On dissout l'isoionone dans l'alcool, on ajoute une solution aqueuse de semicarbazide contenant de l'acétate de soude (un peu plus d'un équivalent de semicarbazide), on obtient la semicarbazone cristallisée, on traite à l'ébullition par l'alcool et l'acide sulfurique pendant plusieurs heures et l'on obtient l'isoionone qui distille à 140° sous 18 millimètres de pression. — Poids spécifique à 17° = 0.649 — indice de réfraction n = 1,521.

Cert. d'add. au précédent brevet du 27 avril 1893. — (Br. 229683. — 30 décembre 1897. 20 avril 1898.)

Objet du brevet. — L'isoionone peut être préparée avec les acides ou agents acides faibles. L'ionone du commerce contient toujours de l'isoionone que l'on met en évidence au moyen de la semicarbazone. On transforme le mélange des deux ionones en semicarbazone, dans la ligroïne ; on obtient des cristaux qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fondent à 148° C.

ESSENCES. — RESINES — VERNIS. — CAOUTCHOUC. — HUILES MINÉRALES

Perfectionnement dans le raffinage des pétroles, par Smith, rep. par Freydier Dubreul. — (Br. 271549. — 23 octobre 1897. — 5 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet surtout le traitement des pétroles de l'Ohio et consistant à les soumettre à l'action de l'acide sulfurique en présence d'essence de térébenthine, ou de résine et d'un courant d'air.

Description. — On additionne les pétroles en question d'essence de térébenthine à raison d'un gallon pour 500 gallons du produit à traiter ou de résine à raison de 3 livres pour 110) gallons de pétrole, puis traiter par l'acide sulfurique en présence d'un courant d'air. Répéter l'opération jusqu'à ce que l'action de l'acide ait disparu, puis laver à l'eau, enfin aux alcalis.

Perfectionnement dans les compositions de caoutchouc, gutta et autres gommes, par Garnier et Prescott, rep. par Faber. — (Br. 272148. — 13 novembre 1897. — 26 févrrier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire de la pierre ponce en poudre fine dans le caoutchouc, puis à vulcaniser.

Description. — On mélange de la pierre ponce finement pulvérisée et une proportion appropriée de fleur de soufre au caoutchouc ; pour vulcaniser, on peut avoir recours à une pression de vapeur de 1,750 kil. à 2.250 (environ 130°) qui est appropriée et suffisante ; l'opération peut être prolongée jusqu'à ce que le degré d'élasticité ou de dureté voulu soit atteint.

Procédé de fabrication de feuilles compactes unies au façonnage de caoutchouc non vulcanisé, se prêtant indistinctement à la vulcanisation à chaud et à froid, par Dr Schumacher à Manchester (Angleterre), rep. par Danzer. — (Br. 272210. — 16 novembre 1897. — 28 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer la feuille entre deux toiles ou tissus caoutchoutés, unis ou façonnés, que l'on enroule fortement tendus sur un tambour ou cylindre. Ce cylindre est soumis à un chauffage, ce qui produit une dilatation du caoutchouc, de sorte que le dessin de la toile tendue s'y imprime tandis que la feuille de caoutchouc devient plus dense et plus compacte.

PAPETERIE. — PATES ET MACHINES

Procédé pour extraire la cellulose de la fane de pomme de terre, par Leffler, rep. par Mosenthal. — (Br. 271357. — 16 octobre 1897. — 1er février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à laisser la fane sèche à l'air libre, puis à la traiter pour obtenir la cellulose.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MEGISSERIE.

Procédé de tannage, par Streich. — (Br. 271748. — 28 octobre 1897. — 10 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que les peaux dont le côté fleur a été tanné au tan sont traitées du côté chair par une solution de sucre dans du vinaigre et de l'esprit de sel ammoniac et vernies ensuite (Plus simplement dissoudre du sucre dans une solution d'acétate d'ammoniaque impur).

Nouveau traitement pour toutes espèces de cuirs tannés donnant des produits pouvant résister à l'eau et à des solutions aqueuses, par Dreher à Hoechst-s/Mein, rep. par Gudmann. — (Br. 271921. — 5 novembre 1897. — 16 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le cuir tanné par de l'aldéhyde formique (2 %), puis à l'imprégner de glycérine en le frictionnant à plusieurs reprises du côté fleur avec ce produit.

Perfectionnement dans les procédés d'épilation des peaux, par Holmes, rep. par de Mestral. — (Br. 272236. — 16 novembre 1897. — 1er mars 1898.)

Objet du brevet. — Traiter les peaux par le sulfure de sodium en solution plus ou moins concentrée.

Perfectionnement dans la fabrication du cuir verni ou laqué, par Société Velvril et Cie Limited, rep. par de Mestral (Br. 272898. — 7 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le cuir par une solution acétonique de nitrooléine ou nitroricinoléine ou de nitrocellulose en mélange, puis à faire évaporer le dissolvant à une température de 38° C.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE. — FER ET ACIER

Procédé pour la fabrication de la fonte malléable, par Legénisel et Walrand, rep. par Delage. — (Br. 277899. — 4 novembre 1897. — 16 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer un convertisseur quelconque à soufflage latéral de forme quelconque pour la production de fonte malléable.

Perfectionnement dans la fabrication ou le traitement des plaques de blindage et dans les appareils employés à cet effet, par Jamison, manufacturier à Philadelphie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 272955. — 8 décembre 1897. — 24 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les plaques de blindage pendant un temps variable, puis à refroidir lentement et à appliquer une plaque chaude sur la partie submergée ou sur le derrière de la plaque.

Description. — Ce procédé se rapporte plus particulièrement aux blindages en acier à bas degré ou en acier doux affiné ou brut à 0,20-0,50 % de carbone allié ou non avec un faible pourcentage de nickel soit 1,15 à 5 % de nickel. Pour cela, on trempe la plaque chauffée graduellement au rouge blanc dans un bain susceptible de donner au contact du métal des hydrocarbures. Le chauffage, pour arriver au rouge blanc, varie avec l'épaisseur de la plaque soit, par exemple, trois à quatre heures pour une plaque de 150 millimètres. La plaque est immergée à une profondeur correspondante à l'épaisseur à tremper. La durée de la trempe dépend aussi de l'épaisseur. Ainsi, elle est de trente à quarante minutes pour une épaisseur de 71 millimètres. La température est maintenue uniforme pendant toute la durée de la trempe et la plaque se refroidit graduellement. Cette température doit être de 42° à 50° C. au moment où l'on trempe la plaque ; 43° C. est une température très favorable. Pendant que la plaque est en traitement,

on applique, sur la partie submergée ou derrière la plaque, une plaque chaude à une température supérieure à celle de la plaque à durcir, soit au rouge blanc quand la plaque est au rouge sombre. Cette opération a pour but de recuire cette partie et de la rendre plus ductile de manière à agir à l'encontre de la tendance de la surface antérieure à se fendiller par le choc des projectiles. Un bon résultat est obtenu en appliquant la plaque chaude quatre minutes après immersion de la plaque de blindage. On la laisse onze minutes, puis on en applique un autre seize minutes. On peut cémenter la partie antérieure trempée. Le bain de trempe est composé de : acide azotique 75 grammes, chlorure d'ammonium 100, ammoniaque 75, sulfate de zinc 75, alun d'ammoniaque 75, glycérine 150, eau 4 litres. On peut employer aussi : glycérine et eau dans les proportions de 150 de glycérine pour 4,500 lit. d'eau.

Perfectionnement dans la fabrication et le traitement de l'acier ou de l'acier au nickel ainsi que dans les appareils employés à cette fabrication, par Jamison, manufacturier à Philadelphie. — (Br. 272956. — 8 décembre 1897. — 24 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les objets ou les lingots, barres, etc., dans le bain indiqué dans le brevet ci-dessus (272955) après les avoir chauffés au rouge blanc.

Procédé pour recuire les pièces de fonte, par Société King Annealing Process Company à Belleville (Illinois, Etats-Unis d'Amérique), rep. par Dumas. — (Br. 272845. — 6 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet — Procédé consistant à emballer les pièces dans une matière contenant du manganèse métallique ou un alliage, une matière réfractaire, telle que du sable, des battitures de fer, etc., et à soumettre le tout à une température suffisante pour la fonte.

Description. — Le mélange est constitué par : sable siliceux Q. S. pour enfermer la pièce de fonte, 5 % de ferro-manganèse à 80 % ou un équivalent de substance autre à base de manganèse, 5 % de graisse de bœuf ou de suif, 10 % de sciure de bois et enfin vinaigre et essence de térébenthine en quantité suffisante pour humecter à froid le mélange. Ces proportions sont variables.

Méthode perfectionnée pour extraire les métaux de leurs minerais ou composés oxygénés, pulvérisés ou finement divisés, par Rudolphs et Landin à Stockholm (Suède) rep. par Matray. — (Br. 272893. — 7 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le minerai finement pulvérisé à l'action du carbone pulvérisé et de toute matière liquide ou solide nitrogène, de telle sorte que, après un chauffage modéré de 300° C. à 500° C, le mélange se transforme en une masse homogène. Il est nécessaire, suivant la nature du minerai, d'ajouter un flux tel que chaux, carbonate de sodium, etc.

Description. — Pour obtenir par ce traitement un fer à 2 % de carbone avec un minerai contenant 65 % de fer, soit 89,7 % d'oxyde magnétique, on prend pour 1000 kilogrammes de minerai 180 kilogrammes d'anthracite ou coke, 35 kilogrammes de goudron, et 15 kilogrammes de sang desséché et pulvérisé ; ou bien, on remplace le sang par 7 kilogrammes de ferrocyanure. On met le tout en briquettes, on comprime et chauffe à 400° C. La masse obtenue est placée chaude dans un four à fonte où a lieu la réduction du minerai.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Procédé pour plaquer les métaux dont le point de fusion est plus bas que celui des métaux à y appliquer, par Dunkelsbuhler, Wuchwitz et Sœttler à Nuremberg, rep par Matray. — (Br. 270985. — 4 octobre 1897. — 20 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à revêtir la tôle d'aluminium, de zinc, etc., avec des couches minces d'autres métaux en appliquant de minces tôles de métal sur des plaques d'aluminium, de zinc, etc., d'épaisseur correspondante, à faire passer le tout entre des plaques chauffées au rouge, de manière à réunir étroitement les deux métaux, à les soumettre à une forte pression et à les laminer d'une manière uniforme.

Procédé perfectionné de traitement des minerais sulfurés mélangés, par Ketchum, rep. par Bloum. — (Br. 271431. — 19 octobre 1897. — 2 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans le traitement des minerais sulfurés de zinc et de plomb.

Description. — Pour cela on grille le minerai et on le traite par une solution alcaline concentrée caustique à 75 % d'alcali environ. On chauffe à 210° Fahr, jusqu'à l'ébullition, puis on soumet la solution alcaline des oxydes de plomb et de zinc à l'électrolyse, à chaud, au moyen d'un courant de 1 volt. 8/10 qui ne précipite que le plomb tandis que le zinc n'est précipité que par un courant de 2 volts 1/10.

Procédé de traitement des minerais de nickel silicatés, par Raymond et Pardon, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 271738. — 28 octobre 1897. — 28 février 1898.)

Objet du brevet — Procédé consistant à soumettre le minerai à l'action combinée de l'acide sulfurique et d'un courant électrique, le minerai étant à l'anode.

Procédé humide d'extraction de l'or de minerais d'or ou minerais épuisés, par Lundstrom, rep. par Fayollet. — (Br. 271993. — 8 novembre 1897. — 18 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le minerai par du chlorure de chaux contenant un chlorure tel que le chlorure de plomb ou le chlorure de manganèse.

Description. — Lessiver le minerai par une solution d'hypochlorite de chaux à 1 ou 2 %, puis additionner d'acide chlorhydrique, puis de chlorure de plomb dans la proportion de 1/10 de la quantité d'hypochlorite employé, puis on électrolyse la solution contenant l'or.

Précipitation du cobalt et du nickel par le zinc, par Grosse-Bohle, rep. par Assi et Genès. — (Br. 271997. — 8 novembre 1897. — 18 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le minerai de nickel ou de cobalt en sulfate ou chlorure, puis à précipiter le cuivre par le fer et le nickel et le cobalt par le zinc à l'ébullition.

Perfectionnement dans le traitement des minerais de sulfure de plomb, par Ganelin, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 272023. — 9 novembre 1897. — 18 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le sulfure de plomb à l'action d'une masse fondue d'un sel halogène, comme le chlorure de zinc, de manière à le transformer en sel de plomb halogéné en l'absence complète d'eau.

Procédé d'application de feuilles de nickel obtenues par voie galvanique sur des surfaces en matières quelconques, telles que : papier, carton, toile, acier, soie, etc., par Landauer, rep. par Chassevent. — (Br. 272138. — 12 novembre 1897. — 25 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce qu'une plaque d'alpaca, servant de matière parfaitement polie et nettoyée, reçoit sur ses deux faces une mince couche d'oxyde, puis est plongée dans un bain galvanique de nickel et dans un bain de cuivre, ce qui détermine le dépôt sur la matière d'un revêtement de nickel non adhérent, et le dépôt sur ce dernier d'un précipité de cuivre servant à le renforcer, de manière à ce qu'après le cerclage du fond et le rognage des bords du revêtement métallique, ce dernier, ainsi que le fond, puisse être détaché de la matière.

Description. — Nettoyer une plaque d'alpaca avec une solution de cyanure de potassium à 1 % et de la chaux pulvérisée, puis on oxyde avec une solution de 100 grammes de foie de soufre, 30 grammes de potasse et 5 litres d'eau; étendre dans 100 litres d'eau, laisser quelques secondes, laver, puis mettre dans un bain de nickel pendant trois minutes ; ce bain est soumis à l'action d'un courant de 2 à 3 volts. Après nickelage de la matière, on met dans un bain de sulfate de cuivre dans lequel on fait passer un courant pendant 45 minutes. Laver, sécher, puis recouvrir, par voie galvanique, d'une couche de nickel et de cuivre. Mettre sur la matrice une couche de colle faite avec 10 parties de gélatine ou 1 partie de gélatine et 1 partie de colle d'amidon. On enveloppe de papier puis on presse fortement ; la lame de métal reste adhérente au papier dont on la sépare.

Nouveau bronze d'aluminium-nickel, par Secrétan, rep. par Fayollet. — (Br. 272843. — 6 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'un alliage de cuivre, aluminium, nickel, phosphore et magnésium.

Description. — On prend : cuivre 91 à 95 %, aluminium et nickel, 9 à 5 % ; ajouter : phosphore jusqu'à 0,5 %, magnésium 1,5 %. Le phosphore doit être sous forme de phosphure de cuivre ou d'aluminium et on l'incorpore au cuivre, puis on ajoute l'aluminium le nickel, et le magnésium.

Extraction de l'or et de l'argent à l'état fin contenus dans les minerais, métaux et produits métallurgiques aurifères et argentifères et la récupération concomitante de tous les produits chimiques mis en œuvre, par Soulage, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 272847. — 6 décembre 1897. — 21 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire l'or et l'argent à l'état de bromure par l'action de l'eau bromée ou de l'acide bromhydrique obtenu par décomposition de bromure double d'aluminium et du sodium résultant de l'action du brome sur l'aluminate de soude. — Le bromure d'or est soluble, on le décompose par l'action de la chaleur. Le bromure d'argent est insoluble ; on le dissout dans l'hyposulfite de sodium et on le réduit en le soumettant à l'action de la lumière. On peut récupérer les sous-produits tels que l'aluminate de soude à l'état d'alun et l'hyposulfite que l'on régénère en réduisant le sulfite de soude formé dans la solution hyposulfitique et que l'on transforme en sulfure puis en hyposulfite.

Procédé de traitement des minerais complexes contenant du fer, du plomb, du cuivre et du zinc, par Jacob, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 273021. — 10 décembre 1897. — 25 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les minerais grillés. Le sulfate de plomb reste à l'état insoluble, quand on traite par l'eau, tandis que par précipitation successive et fractionnée on enlève le fer et le cuivre par les oxydes de zinc et de magnésium, et le zinc par l'oxyde de magnésium.

Cert. d'ad. au brevet précédent. — (273021. — 21 décembre 1897. — 16 avril 1898.)

Objet du brevet. — Application du procédé au traitement des résidus de fumées résultant d'un traitement métallurgique ordinaire des minerais complexes contenant les métaux cités dans le brevet principal.

Procédé de traitement des minerais complexes contenant du fer, du plomb du cuivre et du zinc, par Jacob, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 273242. — 17 décembre 1897. — 1er avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé semblable à celui du brevet 273021 avec cette différence que l'on transforme en acétates (?) au lieu de sulfates. On précipite le plomb par l'acide sulfurique. Pour les autres métaux, comme dans le procédé déjà indiqué.

Perfectionnement dans la production des dépôts électrolytiques de cuivre et autres métaux sur des cathodes rotatives, par Société The Electrical Copper Cº Ld, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 273575. — 28 décembre 1897. — 15 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de dépôt électrolytique de cuivre et autres métaux sur des cathodes rotatives, dans lequel on utilise une substance membraneuse en contact avec la cathode en vue d'assurer un dépôt dense et homogène. Ces perfectionnements consistent : 1º Dans le choix et traitement de substances organiques connues sous le nom d'imprégnateurs, et ainsi appelées dans la suite ; 2º) dans la construction et la disposition des accessoires de l'élément cathodique ; 3º) Dans la construction et la disposition des supports de l'anode ; 4º) Dans la production d'alliages de cuivre et d'aluminium en conséquence du perfectionnement de support de l'anode ; 5º) Dans la circulation, la purification, et le traitement général du fluide électrolytique ; 6º) Dans les moyens de réglage du courant électrique employé dans les cuves de dépôt.

Description. — Les membranes employées dans le nouveau procédé sont faites avec des peaux, intestins, vessies, insolubilisées par le bichromate. L'anode est formée d'un alliage d'aluminium et de cuivre : pour éviter que la température ne s'élève au-dessus de 15°C, on refroidit en insufflant de l'air qui oxyde en même temps le fer et les impuretés et matières organiques entraînées ; enfin, on peut ajouter un oxydant tel que le permanganate. Pour faciliter l'enlèvement du métal déposé électrolytiquement, on recouvre l'élément d'une matière adhérente et isolante, puis on couvre cette matière de plombagine finement pulvérisée.

Procédé de traitement de l'aluminium pour le rendre résistant et élastique en vue de ses applications industrielles, par Castanet et Michel, rep. par Blétry. — (273674. — 19 avril 1897. — 31 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1°) A fondre l'aluminium pur ou allié à un peu de cuivre, etc., sous forme de barres de section et profil déterminés, tubes, etc.: 2° Etirer et laminer à froid en un ou plusieurs passages ; 3°) Découper à froid la barre, le tube, etc., à la longueur déterminée; 4°) Recuire au four 10 à 20 minutes ; — 5°) Tremper dans un bain d'eau de savon ou autre ; 6°) Entrer à froid ; 7°) Recuire de nouveau ; 8°) Retremper ; 9°) Passer à la matrice, au marteau pilon ou autre appareil.

POUDRES. — MATIERES EXPLOSIVES

Poudre sans fumée, par Pirsch, chimiste à Bruxelles. — (Br. 271743. — 28 octobre 1897. — 10 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la cellulose pendant 24 heures par de l'acide sulfurique concentré, puis nitrifier, ensuite à dissoudre la trinitrocellulose obtenue dans l'acétone, faire une pâte, réduire en feuille. Ajouter 3 à 15 $^0/_0$ de dinitrobenzol à la cellulose en solution acétonique.

Poudre à canon, par Volney, rep. par Fayollet. — (Br. 271840. — 2 novembre 1897. — 12 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les grains de poudre à canon à la pyroxyline par une solution de sulfure alcalin à 3 $^0/_0$ ou d'hyposulfite.

Poudre à canon, par Volney, rep. par Fayolles. — (Br. 271842. — 2 novembre 1897. — 12 février 1898.)

Objet du brevet. — Addition de rosaniline aux poudres à pyroxyline.

Description. — Cellulose trinitrique 55 parties. Benzol trinitrique dissous dans acétone 4 parties. Rosaniline basique 5 parties. On peut employer les homologues du benzol et de la rosaniline.

Procédé de fabrication d'un explosif au moyen de mélasse, par Regensburger, rep. par Chassevent. — (Br. 273097. — 13 décembre 1897. — 28 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de nitration de la mélasse ordinaire ou saccharifiée (?) consistant à ajouter avant nitration 20 à 25 $^0/_0$ d'huile animale ou minérale, de préférence de l'huile de pied de bœuf, à agiter avec un peu d'éther pour obtenir une masse homogène, la mélasse ayant été préalablement oxydée par un péroxyde tel que ceux de sodium, de baryum et d'hydrogène.

CÉRAMIQUE. — VERRERIE

Nouveau genre de décoration métallique des objets céramiques, grès, porcelaine, faïence, etc., par Keller frères, orfèvres à Paris. — (Br. 272013. — 9 novembre 1897. — 18 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la décoration métallique par incrustation ou application de motifs ornementaux en métal, or, argent, platine, fer, cuivre, métal blanc, etc., sur des objets céramiques au moyen d'un enduit relativement flexible.

Description. — *Enduit* : Laver d'abord avec de l'acide chlorhydrique du sable siliceux, sécher au feu vif. *Pour composition dure* : On prend : Sable 100 parties ; bioxyde de plomb pur (minium ?) 100 ; carbonate de potassium 34 parties, borax fondu et pulvérisé 40 parties. *Pour composition tendre* : sable 100 parties, bioxyde de plomb (minium ?) 200, borax 50. Fondre le mélange, couler lorsqu'il ne bouillonne plus. On peut varier les proportions. Sable 100 à 400, minium 50 à 700, borax 50 à 350, avec ou sans addition de carbonate de potassium, 35 à 150, nitrate de potassium 35 à 150, carbonate de sodium 35 à 150, chlorure de sodium, 35-150. Pulvériser la matière fondue, faire une pâte fine, additionner de gomme arabique, étaler au pinceau aux endroits nécessaires et cuire au feu.

PHOTOGRAPHIE

Perfectionnement dans les procédés de photographie en couleur, par Dugardin, rep. Good. — (Br. 272585. — 27 novembre 1897. — 11 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but : 1°) D'obtenir des émulsions adaptées à chaque couleur : 2°) de monter les épreuves couramment ; 3°) d'obtenir des épreuves inaltérables par suite de leur tirage au charbon, et non plus aux sels d'argent, le procédé au charbon n'ayant été employé que pour les tirages en noir.

Description. — *Préparation des plaques pour bleu.* Eau distillée 1000 grammes. Nitrate d'argent 110 grammes. Bromure d'ammonium 5 grammes. Chauffer 12 heures au bain-marie à 50° C., incorporer cyanure de potassium 1/4 de gramme dissous dans 100 grammes d'eau.

Plaque pour rouge. — Eau distillée 1.000 grammes Nitrate d'argent 110 grammes. Bromure d'ammonium 5 grammes, Ajouter aurine 0,25 gr. dans 100 grammes d'eau.

Pour jaune. — Eau distillée 100. Nitrate d'argent 80. Bromure d'ammonium 80. Emulsionner, ajouter ammoniaque 40 grammes. Chauffer à 40°C., ajouter teinte violette à 1/1000 15 grammes. Ces émulsions

doivent être lavées soigneusement avec de l'eau distillée ; changer trois fois l'eau après une heure de repos chaque fois, après essorage, filtrer et préparer les plaques.

Exposition à la chambre noire. — *Négatifs.* Placer dans un triple chassis les trois glaces et faire passer : 1°) la plaque pour bleu avec ou sans écran ; 2°) rouge ; 3°) jaune pour laquelle il faut toujours l'écran violet.

Les trois plaques se développent à la manière ordinaire dans le même bain.

Impression des épreuves. — Elle comprend trois parties : 1° Fabrication du papier. Préparer trois feuilles jaune, rouge et bleue ; dissoudre dans l'eau 100 grammes de gélatine additionnée de 1 à 5 de carmin dissous dans l'ammoniaque. Etendre chaud sur la feuille de papier et laisser sécher ; opérer de même pour les autres couleurs avec 1 à 2 grammes d'indigo ou de jaune de chrome.

Tirage des épreuves. — Les papiers sont sensibilisés avec un bain à 5 % de bichromate de potassium à la manière ordinaire, et exposées sous le cliché respectif ; on développe, comme pour le charbon, à l'eau chaude.

Montage des épreuves. — On monte d'abord le jaune dans un bain d'eau chaude, on immerge la plaque supportant l'épreuve jaune, la face en dessus. On introduit en même temps dans le bain une feuille de papier double transport coupée à la grandeur de l'épreuve, on retire le tout de l'eau ; le papier adhère à la plaque. Dans un second bain d'eau chaude on place la plaque à épreuve bleue, la face en dessus. Dans un autre bain composé d'eau 1000, gélatine 200, gomme arabique 100, chauffé au bain-marie, on introduit la plaque jaune la face en dessus, on retire la plaque du premier bain et on la transporte la face en dessous du papier jaune. On retire le tout, l'image faisant face à l'opérateur. Les deux surfaces étant glissantes, le repérage est très facile. On laisse sécher, on fait la même opération pour l'épreuve rouge et on termine l'épreuve. Il ne reste plus qu'à monter sur carton.

Système révélateur de l'image photographique par l'emploi des glycines des diamines aromatiques, par Hauff, rep par Armengaud aîné. — (Br. 272791. — 3 décembre 1897. - 16 mars 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de dialkylglycines de p-phénylène-diamine, p-toluylène-diamine, p-xylylène diamine, α-β-naphtylène-diamine, comme révélateurs photographiques.

Description.— Exemple : En 1 gramme de diméthyl-p-amido-phénylène-glycine, 5 grammes de sulfite de sodium, 5 de carbonate de potassium, 100 grammes d'eau.

ECLAIRAGE — CHAUFFAGE — ALLUMETTES — GAZ

Allumettes à phosphore amorphe et sans phosphore s'enflammant sur tous corps sans frottoir et résistant à l'humidité, par Bertrand à Saint Etienne (Loire). — (Br. 271291. — 16 octobre 1897. — 28 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire les allumettes de collodion élastique.

Procédé destiné à augmenter l'action de l'hyposulfite de plomb employé comme agent composant d'une pâte inflammable, par Gurovits et Bals, rep. par Chassevent. — (Br. 271461. — 19 octobre 1897. — 3 février 1898).

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action de la vapeur d'eau un mélange d'hyposulfite et de bichromate de potassium.

Description. — On fait un mélange de 100 grammes d'hyposulfite de plomb et 50 gammes de bichromate.

Nouvelle composition autolumineuse, par Braly, rep. par de Mestral. — (Br. 271593. — 23 novembre 1897. — 7 février 1898.)

Description. — 1°) Sels solubles de thorium 100 parties — de cérium 1 partie ; 2°) Sels solubles d'iridium 0,2, de vanadium 0,002. On fait une autre dissolution avec sels solubles de rhodium 50 parties, de ruthénium 50 parties, de cérium 2, de vanadium 1. — Tremper le tissu dans la première solution, puis après dessication et transformation du tissu dans la forme voulue, on étend au pinceau la deuxième solution concentrée à l'état sirupeux, ensuite on détruit la matière organique qui sert de support et on passe à l'étuve, ou on soumet à l'action de vapeur d'alcool éthylique, enfin, à l'action de l'hydrogène jusqu'à réduction complète.

L'acétylène au nouveau carbure de calcium ne se décomposant plus à l'air et produisant régulièrement du gaz à odeur agréable et pénétrante, par Meill à Neuilly (Seine). — (Br. 271980. — 8 novembre 1897. — 17 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper le carbure de calcium dans un mélange de benzine, pétrole, essence de pétrole, un litre de chaque substance, et vaseline, quantité suffisante pour rendre sirupeux.

Mode de traitement du carbure de calcium en vue d'obtenir le carbure dit Carbure de sûreté, par Yvonneau, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 272372. — 20 novembre 1897. — 5 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter du carbure de calcium dans un mélange de glucose et de corps gras.

Description. — Chauffer 16 parties de glucose et 4 parties de corps gras à 100°C. d'autre part chauffer à 180° C. du carbure 80 parties en morceaux de 4 à 5 millimètres, verser le carbure dans la solution de glucose ; ce produit est moulé et peut servir de carbure.

Nouveau procédé pour préparer des carbides métalliques. par Société Deutsche Carbid und Acetylene Gesellschaft, M. B. H. rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 272376. — 27 novembre 1897. — 10 mars 1898).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du carbonate de chaux avec du charbon. Le mélange de matières est transformé en briquettes et chauffé à 700° R., puis on fait le vide.

Description. — On mélange 7 parties de charbon avec 18 parties de carbonate de chaux. Les cornues sont en bauxite doublées de graphite ou de charbon. Quand la température est à 700° R. on épuise le gaz produit et d'autre part on fait arriver de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. On répète plusieurs fois l'opération jusqu'à ce que la chaux fonde et s'unisse au charbon. La pression ne dépasse pas 2 atmosphères et la température ne va pas au-delà de 900° R. à cause de l'imperméabilité des cornues.

Nouveau procédé de préparation des carbides métalliques, par Société Deutsche Carbid und Acetylene Gesellschaft, rep. par Société Internationale des Inventions modernes. — (Br. 272581. — 27 novembre 1897. — 10 mars 1898).

Objet du brevet. — Chauffer des chlorures ou sulfites (?) de chaux avec des hydrocarbures.

Action de l'ammoniaque sur l'hydroquinone

Par **M. A. Pabst**.

Dans leur traité de chimie organique, MM. Berthelot et Jungfleisch ont donné l'équation de l'action de l'ammoniaque sur les diphénols, avec formation d'amidophénols :

$$C^{12}H^6O^4 + AzH^3 = H^2O^2 = C^{12}H^7AzO.$$

M. Vidal, au cours de son procès de noir, ayant posé à M. Pabst diverses questions, notamment celle de savoir s'il se forme du paramidophénol par l'action de l'ammoniaque sur l'hydroquinone, nous avons pu détacher de l'avis remis par ce dernier la note suivante.

Dans un autoclave entouré d'un bain d'huile, nous avons introduit 100 grammes d'hydroquinone et 150 grammes d'ammoniaque pure du commerce, de densité 0,916, c'est-à-dire renfermant 23 % d'ammoniaque gazeuse : le bain a été chauffé à 220 degrés, la pression est montée au début à 25 atmosphères, puis est redescendue au-dessous de 10 atmosphères au bout de six heures : nous avons alors arrêté le chauffage et laissé refroidir le tout jusqu'au lendemain.

Nous avons alors ouvert l'autoclave, qui contenait un liquide brun-noir et trouble, surnageant une couche de cristaux épaisse d'environ 1/2 centimètre et très adhérente à la paroi.

Ce liquide a été décanté et immédiatement saturé par un excès d'acide chlorhydrique, pour éviter l'altération du phénol en solution ammoniacale par l'oxygène de l'air. Nous avons alors ajouté par petites portions de la soude caustique, qui a déterminé la précipitation de matières goudronneuses, se colorant en bleu intense par l'acide sulfurique concentré : la liqueur filtrée, saturée complètement par la soude, a laissé déposer une petite quantité de paramidophénol très impur, simplement caractérisé par la réaction des indophénols.

Les cristaux qui tapissaient le fond de l'autoclave ont été détachés à l'aide d'un instrument en fer et redissous dans une solution étendue d'acide chlorhydrique chaud : nous avons filtré pour séparer des produits goudronneux, et nous avons épuisé par l'éther pour enlever l'hydroquinone non attaquée et d'autres impuretés solubles dans l'éther : puis la liqueur épuisée à été soumise à des saturations fractionnées par la soude, de manière à séparer une petite quantité de matière goudronneuse : enfin nous avons exactement saturé par la soude caustique pour précipiter le paramidophénol très peu soluble dans l'eau : nous avons filtré à la trompe pour recueillir le précipité que nous avons lavé, pressé et séché.

Nous avons ainsi obtenu des cristaux rougeâtres clairs, dont le poids s'élevait à 25 grammes.

Ce produit donne avec le perchlorure de fer la coloration violette commune à un grand nombre de dérivés phénoliques : aussi, pour l'identifier avec le paranidophénol, l'avons-nous soumis aux réactions suivantes :

Quelques centigrammes du produit, avec à peu près autant de phénol, quelques gouttes de bichromate de potasse et d'acide sulfurique dilué, donnent un liquide se colorant en bleu intense par l'ammoniaque, réaction caractéristique des phénols paramidés, donnant naissance à des composés du groupe des indophénols de Mohlau.

Nous avons chauffé 5 grammes de produit avec un excès d'anhydride acétique, en distillant jusqu'à 150 degrés, suivant les indications de Ladenburg (Berichte, IX, p. 1538), et traitant le résidu de la distillation par l'eau : le produit cristallin insoluble a été recueilli, séché et purifié par cristallisation dans l'alcool : il fond à 149-151° : le diacétylparamidophénol fondant à 150-151° d'après Ladenburg.

A cet extrait nous ajouterons les indications suivantes :

Nous avons pu extraire de la liqueur environ 60 grammes d'hydroquinone non attaquée.

Des matières goudronneuses reprises par l'alcool nous avons pu extraire une petite quantité de diparaoxydiphénylamine, leucodérivé de l'indophénol de Mohlau, corps très altérable à l'air, et que nous avons pu obtenir en plus grande quantité en chauffant l'hydroquinone avec du chlorure de calcium ammoniacal en tube scellé à 225 degrés.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Le Procès Levinstein contre les Farbwerke de Hœchst.

Dans l'intéressant article de M. Pfister sur le « Congrès de Londres pour la protection de la propriété industrielle » (1), il a été fait allusion à un récent procès intenté aux Farbwerke de Hœchst par Levinstein de Manchester ; il peut être utile pour les lecteurs du *Moniteur* de posséder quelques détails complémentaires sur ce procès qui eut en Angleterre un retentissement considérable.

On sait qu'un inventeur qui prend un brevet en France ou en Allemagne soit pour un nouveau procédé de fabrication, soit pour la fabrication d'un produit nouveau est tenu d'appliquer son invention dans ces pays et cela dans un délai fixé respectivement à deux ou trois ans, sous peine de voir son brevet annulé. En Angleterre rien de semblable n'existe ; un brevet anglais reste valide lors même qu'il n'est pas exploité dans le Royaume-Uni.

Mais si un industriel anglais peut prouver que l'inventeur étranger n'a pas voulu lui accorder de licence dans des *termes raisonnables* et que par suite de cela le brevet n'est pas exploité en Angleterre, le Board of Trade (conseil supérieur du commerce), si la question lui est soumise, peut obliger l'inventeur à accorder une licence dans des conditions que le conseil considérera comme raisonnables. On voit que les *termes raisonnables* est une expression des plus vagues, aussi jamais personne jusqu'ici n'avait eu recours à cette extrémité. Ce n'est que tout récemment que cette question a été soulevée et vigoureusement défendue par M. Levinstein qui a réussi à obliger les Farbwerke de Hœchst à lui accorder une licence pour la fabrication d'acides oxy et amidooxynaphtalinesulfoniques brevetés, mais non fabriqués par eux dans le Royaume-Uni. Les débats ont duré onze jours et suivant le *Chemical Trade journal* les frais se seraient élevés à 2000 livres sterling (50000 fr.).

Non seulement la décision du Board of Trade est-elle importante parce qu'elle indique un premier pas dans la voie du progrès, mais aussi parce qu'elle constitue un précédent qui sera toujours invoqué dans les questions de même nature qui ne manqueront pas de surgir dans la suite.

Voici la traduction de cette décision :

Attendu que le paragraphe 22 de la loi de 1883 sur les brevets et marques de fabriques est ainsi libellé : Si par une pétition de toute personne intéressée, il est prouvé au Board of Trade (conseil supérieur du commerce) que par suite du possesseur d'un refus d'un brevet de céder une licence dans les termes raisonnables.

a) Le brevet n'est pas exploité dans le Royaume-Uni.

b) Les désirs du public en ce qui concerne l'invention ne peuvent pas être satisfaits.

c) Quelqu'un se trouve empêché d'appliquer avantageusement une de ses inventions, le Board of Trade peut ordonner au possesseur du brevet d'accorder une licence en des termes et suivant les conditions que le Board of Trade après examen du cas et de la nature de l'invention jugera convenables.

Attendu qu'un brevet n° 9642 fut accordé le 11 juin 1889 à Olivier Imray 28 Southampton Biuldings à Londres, agent de brevets, pour une invention à lui communiquée par les Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Bruning de Hœchst et ayant trait à la production d'acides oxysulfoniques dérivés de la naphtaline.

Et attendu que le 24 mai 1892 ce brevet fut dûment transféré par Olivier Imray aux Fabwerke et le transfert enregistré au Patent Office le 27 mai 1892.

Et attendu que le 26 septembre 1889 un autre brevet n° 15176 fut aussi accordé à Olivier Invray pour une invention à lui communiquée également par les Farbwerke et se rapportant à des perfectionnements dans la production d'acides amidonaphtolsulfoniques et la manufacture de matières colorantes azoïques qui en dérivent.

Et attendu que le 28 mai 1892 ce brevet fut transféré aux Farbwerke par Olivier Imray et le transfert enregistré au Patent Office le 27 mai 1892.

Et attendu que les demandeurs (*Levinstein et Levinstein limited*) présentèrent une pétition au Board of Trade, afin que les possesseurs des brevets 9642 du 11 juin 1889 et 15176 du 26 septembre 1889 leur accordent une licence pour les inventions relatées dans ces deux patentes.

Et attendu que par la considération de la pétition et des faits qui y sont relatés, il a été prouvé au Board of Trade que les demandeurs sont des personnes intéressées dans la matière de la dite pétition et que, par suite du refus des possesseurs des brevets d'accorder une licence dans des termes raisonnables, les susdits brevets ne sont pas exploités dans le Royaume-Uni, et que de plus les demandeurs se trouvent empêchés d'appliquer à leur avantage certaines inventions leur appartenant.

Pour ces motifs, le Board of Trade, dans l'exercice des pouvoirs qui lui sont conférés par le paragraphe 22 de la loi de 1883 sur les brevets et marques de fabrique ordonne ce qui suit :

Une licence à dater de ce jour sera accordée aux demandeurs pour l'emploi, la fabrication ou la vente dans le Royaume-Uni des produits décrits et revendiqués dans les brevets 9612 de 1889 et 15176 de 1889 jusqu'à l'extinction des dits brevets et cela à raison de *un half. penny* (0,05 fr.) *par livre anglaise* (454 *grammes*) *de produits fabriqués d'après ces brevets, l'indemnité minimum à payer par les demandeurs étant fixée à* 250 *livres sterling* (6250 fr.) *par année.*

A. R. W.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets p. 186.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis et Wahl

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN EN AOUT ET SEPTEMBRE 1898.

Analysés par M. Gerber

Procédé de préparation d'acides oxynaphtaldéhydesulfoniques. Joh. Rud. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. allemand, n° 97934, du 31 juillet 1897.)

G. Kaufmann a décrit le seul oxaldéhyde de la naphtaline actuellement connu (1) : le β_1 oxy-α_1 naphtaldéhyde qu'il a préparé au moyen du procédé général de synthèse des aldéhydes de Reimer. Le rendement dans cette opération était si faible qu'il semblait que la méthode de Reimer s'appliquât mal aux phénols de la série de la naphtaline, supposition étayée par l'insuccès de Kaufmann qui avait vainement essayé de préparer un aldéhyde dérivé de l'α-naphtol.

Contre toute attente, nous avons constaté qu'une série d'acides sulfoniques de l'α ou du β-naphtol, par ébullition avec une lessive caustique et du chloroforme, se transforment facilement, quelques-uns nettement, avec un très bon rendement, en acides aldéhydonaphtolsulfoniques correspondants. Ceux-ci peuvent être isolés à l'état d'acides libres, de sels, notamment de sels sodiques ou barytiques.

Tous ces composés jouissent de la propriété de se combiner aux mono ou diamines aromatiques en solution faiblement acide pour engendrer des combinaisons benzylidéniques colorées en rouge orangé ou bleuté très intense.

Avec la phénylhydrazine, on obtient des hydrazones généralement peu solubles, cristallisables, plus ou moins colorées.

Condensés avec les amines aromatiques alcoylées, les acides aldéhydonaphtolsulfoniques donnent naissance à des leucobases de la série du diphénylnaphtylméthane.

Nous avons préparé jusqu'ici les aldéhydes correspondants :

à l'acide α-naphtolmonosulfonique de Nevile et Winther ;
à l'acide β-naphtolmonosulfonique de Schaeffer ;
à l'acide β-naphtolmonosulfonique F ;
à l'acide β-naphtoldisulfonique R ;
à l'acide β-naphtoldisulfonique G ;
à l'acide β_1-naphtol $\beta_2\beta_3\alpha_4$ trisulfonique.

Procédé de préparation de couleurs vertes solides aux alcalis de la série du diphénylnaphtylméthane. Joh. Rud. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. allemand, 98072, du 1er août 1897.)

Les acides o oxynaphtaldéhydemonosulfoniques ou disulfoniques, obtenus suivant les indications du brevet précédent, donnent, par condensation avec les amines aromatiques alcoylées, des leucodérivés du diphénylnaphtylméthane. Par oxydation, suivant les moyens connus, on transforme ceux-ci en colorants verts particulièrement solides aux acides.

Procédé de préparation d'une couleur brune teignant sur mordants, dérivée du gossypol. Léon Paul Marchlewski, à Manchester, Edgar Siddons Wilson, à Strood et Ebenezer Steward, à Londres. — (Br. allemand, 98074, du 30 septembre 1897.)

Le gossypol, extrait des semences de coton ou de l'huile de coton brute, se métamorphose par oxydation en présence d'un alcali en un colorant teignant sur mordants. L'oxydation est réalisée simplement par injection d'air dans la liqueur alcaline dont la nuance brune vire peu à peu de brun au brun violet. Nous désignons la nouvelle matière colorante sous le nom de brun d'oxygossypol. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les lessives alcalines ou l'alcool. Elle se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré en brun. C'est avec les mordants de fer qu'elle fournit sur fibre les nuances les plus nourries.

Procédé de préparation de couleurs teignant sur mordants, dérivées des résorcine-céruléines substituées par des halogènes. « Farbwerke » anciennement Meister, Lucius, et Bruning, à Nœchst s/M. — (Br. allemand, 98075, du 16 octobre 1897.)

Les résorcine-céruléines, préparées au moyen de la fluorescéine et des fluorescéines substituées dans le reste phtalique fournissent, lorsqu'on les traite par les halogènes, de nouveaux colorants, teignant sur mordants, dont les propriétés sont semblables à celles des couleurs du brevet n° 86226.

On a préparé ainsi :

la résorcine-céruléine bromée ou iodée ;
la dichlor et la tétrachlor-résorcine-céruléine bromées ou iodées.

Ces couleurs teignent la laine chromée en nuances bleues-vertes ou bleues-violacées.

---

(1) *Berichte*, 15, p. 804.

Couleurs disazoïques secondaires dérivées de l'éthényltriamidonaphtaline. Farbwerk Friedrichsfeld, Dr Paul Renuz, à Mannheim. — (Br. allemand, 98141, du 23 avril 1897.)

Les couleurs disazoïques secondaires obtenues avec le diazodérivé de l'ethényltriamidonaphtaline offrent une affinité marquée pour la fibre végétale, tandis que les disazoïques secondaires connus jusqu'ici ne montent bien que sur laine. Ces nouvelles couleurs coton ne le cèdent en rien, comme pouvoir colorant, aux couleurs dérivées des diamines, benzidines et analogues, du type Congo.

Comme constituant intermédiaire, on emploie l'α-naphtylamine, ses acides sulfoniques, notamment l'acide α-naphtylamine β_4 sulfonique ou les acidyl-m-diamines. Les nuances, sur coton mordancé, oscillent dans la gamme du brun au gris et au noir.

Couleurs du groupe du vert malachite préparées au moyen de l'acide benzaldéhyde-2-4-disulfonique. Joh. Rud. Geigy et Cie, à Bâle. Addition aux brevets 89397 et 91818. — (Br. allemand, nº 98321, du 3 janvier 1897.)

Dans notre brevet principal, nº 89397, nous avons décrit les colorants acides dérivés de l'acide benzaldéhyde-o-sulfonique.

Notre première addition a fait connaître les dérivés analogues de l'acide benzaldéhyde o-m-disulfonique. Nous avons préparé depuis les colorants correspondants avec l'acide benzaldéhyde-o-p-disulfonique $COH : SO^3H : SO^3H = 1 : 2 : 4$.

On suit les procédés de préparation connus pour condenser cet aldéhyde avec une amine aromatique alcoylée et pour oxyder la leucobase en matière colorante.

Procédé de préparation des dérivés de substitution chlorés du toluène. Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand, nº 98433, du 12 décembre 1896.)

On a souvent signalé la propriété de certains sulfochlorures aromatiques de perdre, lorsqu'on les chauffe avec du pentachlorure de phosphore, le groupe SO^2 pour se métamorphoser en chlorosubstitués correspondants (1).

Otto (2) a montré que le sulfochlorure de benzène $C^6H^5.SO^2Cl$ est attaqué par le chlore, à la lumière solaire, en perdant SO^2.

D'après Beilstein (3) le sulfochlorure de benzyle :

$$C^6H^5.CH^2.SO^2Cl$$

se scinde lorsqu'on le chauffe en SO^2 et chlorure de benzyle.

Nous avons reconnu que l'o et le p-sulfochlorure de toluène subissent la même transformation par distillation sèche sous la pression ordinaire :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\SO^2Cl\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right. + SO^2.$$

Cette réaction exige une température assez élevée, environ 250° et s'accompagne dans ces conditions, de décompositions concomitantes. On la réalise à bien plus basse température (150° C.) et de manière bien plus nette lorsqu'on dirige un courant de chlore dans le sulfochlorure chaud. En même temps, il se produit une substitution dans la chaîne latérale avec production de chlorure de p ou d'o-chlorbenzylidène :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\SO^2Cl\end{matrix}\right. + 4Cl = 2HCl + SO^2 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Cl\\CHCl^2\end{matrix}\right.$$

Cette réaction est principale avec le dérivé ortho. Il est plus difficile de la diriger dans ce sens avec le p-sulfochlorure. Alors que l'on trouve encore une partie du produit initial inaltéré, il est déjà formé à côté de dichlorure une forte proportion de p-chlorphénylchloroforme :

[Formule : noyau benzénique portant $C—Cl^3$ et Cl en position para]

Le produit de la réaction, chauffé avec de l'acide sulfurique, fournit en abondance l'acide p-chlorbenzoïque, fondant à 236°.

Colorants polyazoïques dérivés de bases amido-ammoniums. Addition au brevet 95530. — Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 98435, du 27 mai 1896.)

Les constituants des colorants polyazoïques dérivés d'amido-ammoniums du brevet 95530 peuvent être remplacés par d'autres composés de même fonction.

Le brevet actuel décrit les colorants obtenus avec :

1° Le m amidophényltriméthylammonium et l'éther amido-p-crésolméthylique. Ce produit intermédiaire est, à son tour, diazoté et combiné avec le m-diméthylamidophénol ou le m-diéthylamidophénol ;

2° Le m-amidophényltriméthylammonium et l'α-naphtylamine. Après nouvelle diazotation, on sature avec le m-diméthylamidophénol, le m-diéthylamidophénol, la chrysoïdine ou la benzolazorésorcine.

Procédé de préparation de couleurs polyazoïques teignant directement le coton. Hans Schneider, à Lodz (Pologne Russe). — (Br. allemand, 98438, du 28 mars 1897.)

On combine, en milieu alcalin, 1 molécule du tétrazodérivé de la p-diamidodiphényldisazorésorcine avec 2 molécules de l'un des composés suivants :

acide amidonaphtolsulfonique G ;
acide amidonaphtoldisulfonique R ;
acide amidonaphtolsulfonique H :
acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\alpha_2\beta_3$ disulfonique K.

(1) *Berichte* **5**, pages 875 et 928. — **8**, page 1091 et *Annalen der chemie*, **114**, page 145.
(2) *Annalen der chemie*, **141**, p. 102. — (3) *Handbuch. der organ. chemie*, 3e édition, II, p. 133.

Procédé de préparation de leucobases de la série du diphénylnaphtylméthane. Farbenfabriken « anciennement » Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 98546, du 11 août 1897.)

Ce brevet décrit la préparation de nouvelles leucobases de la série du diphénylnaphtylméthane qui contiennent encore un groupe amido libre en position ortho par rapport au carbone méthane. On condense, suivant les procédés habituels, un diamidobenzhydrol alcoylé avec l'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtylaminesulfonique, l'acide $\alpha_1\alpha_3$ naphtylaminesulfonique ou un dérivé quelconque de l'un de ces acides dans lequel la position ortho, par rapport au groupe amido, est libre. Dans ces conditions, c'est à cette place ortho que se produit la soudure.

Une série de colorants intéressants prennent naissance lorsqu'on remplace dans ces complexes le groupe amido en position ortho par un radical électronégatif et qu'on transforme en matière colorante par les procédés connus.

Procédé de préparation de colorants rouges de la série du triphénylméthane. Jules Ville, à Montpellier. — (Br. allemand, 98436, du 23 juillet 1896.)

Les nouveaux colorants s'obtiennent par l'action d'une hydrazine aromatique (3 molécules), particulièrement la phénylhydrazine sur l'acide rosolique (1 molécule).

Procédé de préparation de colorants soufrés noirs pour coton. Raymond Vidal, à Paris. — (Br. allemand, 98437, du 14 août 1896.)

On obtient des couleurs noires soufrées, teignant directement le coton en faisant agir, dans les conditions spécifiées par les brevets 85330 et 90369, le soufre, soit isolément, soit en présence de sulfure de sodium sur les diamidophénols, diamidonaphtols, dinitrophénols ou dinitronaphtols.

Procédé de préparation de colorants soufrés au moyen des acides naphtalinepolysulfoniques. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand, 98439, du 30 septembre 1897.)

Le procédé consiste à chauffer à haute température avec un polysulfure alcalin avec ou sans addition de soufre un acide naphtalinepolysulfonique contenant au moins deux groupes sulfo en position méta. L'extrait que nous avons sous les yeux ne donne aucun renseignement sur la couleur ni sur les emplois de ces nouveaux colorants — descendant tous, comme les précédents, en filiation directe, du vieux cachou de Laval (action du soufre sur la sciure de bois.)

Procédé de préparation de couleurs brunes teignant sur mordants au moyen du gossypol et de composés nitrosés. Leon Paul Marchlewski, à Manchester, Edgar Siddons Wilson, à Strood, et Ebenezer Steward, à London. — (Br. allemand, 98587, du 6 mai 1897.)

Le gossypol extrait par les alcalis de l'huile de coton brute et purifié par redissolution, reprécipitation par un acide et cristallisation dans un véhicule convenable, se présente en aiguilles jaunes, aplaties, fondant à 180° C. (Voir brevet anglais, n° 24418, de 1895.)

Ce corps se combine avec les nitroso-dialcoylanilines ou les o-nitrosonaphtols pour donner naissance à des colorants bruns, teignant sur mordants, appartenant vraisemblablement à la classe des oxazines.

Procédé de préparation de disazoïques secondaires basiques au moyen des bases amido-ammoniums. Addition aux brevets 95530 et 98435. — Farbwerke, « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 98585, du 28 juin 1896.)

On combine suivant les procédés généraux de fabrication des colorants polyazoïques les constituants suivants :

Produits intermédiaires :	P. final.
Chlorure de m-amidophényltriméthylammonium + éther amidocrésolméthylique.	β naphtylamine.
Mêmes constituants.	m-toluylènediamine.
Chlorure de m-amidophényltriméthylammonium + m-toluidine.	β-naphtol.
Mêmes constituants.	β-naphtylamine.
Mêmes constituants	m-toluylènediamine.
Chlorure de m-amidophényltriméthylammonium + o-anisidine	β-naphtol.

Ces nouvelles combinaisons partagent les propriétés des colorants analogues déjà décrits.

Procédé de préparation de colorants poly-azoïques au moyen de bases amido-ammoniums. Addition aux n°s 95530 et 98585 (précédent). — Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 98586, du 6 avril 1897.)

Il s'agit ici de nouvelles combinaisons à base d'amido-ammoniums. Au lieu de colorants oxyazoïques ou amido-azoïques, on fait agir sur les bases amido-ammoniums des colorants disazoïques contenant déjà le complexe ammonium.

On peut aussi faire agir sur les colorants ammonium-azoïques des diazodérivés des bases amido-azoammoniums.

Comme exemples le brevet cite la préparation des complexes :

m-triméthylphénylammonium-azo-métatoluidine + métaphénylènediamine ; m-triméthylphénylammonium-azo-α-naphtylamine + m-phénylènediamine ou résorcine. Sur ce dernier colorant on fixe encore le diazodérivé du m-amidotriméthylphénylammonium.

Procédé de préparation de dinitrochrysazine. Farbenfabriken « anciennement » Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 98639, du 23 juillet 1897.)

Lorsqu'on dissout la chrysazine dans l'acide sulfurique concentré et qu'on nitre avec 2 molécules d'acide nitrique (ou d'un nitrate alcalin), on obtient la dinitrochrysazine de constitution :

OH — OH

— CO —

— CO —

AzO² — AzO²

Aucune description de ce nouveau dérivé anthraquinonique.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques. Farbenfabriken, « anciennement » Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 98706, du 29 mai 1897.)

Jusqu'ici on n'a pas réussi à préparer directement les aldéhydes aromatiques au moyen du procédé de synthèse de Friedel et Crafts. Cette lacune résulte de la non existence du chlorure de formyle H.COCl. Nous avons trouvé qu'un mélange de gaz oxyde de carbone et de gaz chlorhydrique se comporte, en présence de chlorure de cuivre, comme du chlorure de formyle naissant :

$$CO + HCl = H.COCl$$

et nous avons réussi à appliquer ce réactif à la synthèse d'aldéhydes en partant de l'hydrocarbure aromatique. La réaction, en présence de chlorure d'aluminium, s'opère dans le sens de l'équation :

$$C^6H^6 + Cl.COH = HCl + C^6H^5.COH.$$

Exemple : Dans un mélange de toluène, de chlorure d'aluminium et de chlorure de cuivre, chauffé vers 60-70°, on envoie un mélange desséché de gaz chlorhydrique et oxyde de carbone. Il se forme de l'aldéhyde p-méthylbenzoïque, bouillant à 204° C. La même réaction a été appliquée aux hydrocarbures o-m et p-xylène, mesitylène.

Procédé de préparation d'acide p-dinitrodibenzyldisulfonique au moyen de l'acide p-nitrotoluène-o-sulfonique. Joh. Rud. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. allemand, 98760, du 6 juillet 1897.)

Dans une solution de p-nitrotoluène-o-sulfonate de sodium, maintenue à une température de 60-80° C., on ajoute, en présence d'un suffisant excès d'alcali, un hypochlorite quelconque. Dans ces conditions il ne se forme aucun des colorants jaunes connus (curcumine, jaune soleil, acide dinitrostilbènedisulfonique et il se sépare, avec un rendement presque quantitatif, une nouvelle combinaison qu'on a caractérisée comme p-dinitrodibenzyldisulfonate de sodium.)

Au lieu d'hypochlorite, on peut faire usage d'un autre agent oxydant en milieu alcalin ; comme un hypobromite, un persulfate, etc.

Le sel sodique de l'acide p-dinitrodibenzyldisulfonique est en aiguilles ou feuillets incolores, brillants. Il ne fond pas et se décompose avec une légère déflagration bien au-dessus de 300° C. Les solutions dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré sont incolores.

Traité par des agents réducteurs acides, comme l'étain ou le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, il se métamorphose en acide diamidé correspondant.

L'acide dinitrodibenzyldisulfonique se prête facilement à la préparation de matières colorantes du groupe stilbène.

Bender, en préparant l'acide dinitrostilbènedisulfonique suivant le procédé décrit dans son brevet 79241, a obtenu une petite quantité d'un produit qu'il a envisagé comme l'acide dinitrodibenzyldisulfonique. D'après les propriétés que cet auteur attribue au sel potassique de son acide (1), ce n'est pas l'acide dinitrodibenzyldisulfonique qu'il aurait eu entre les mains, mais bien déjà un produit de transformation de cet acide.

Procédé de préparation de colorants solides à la lumière et au lavage au moyen de β-dikétones. Farbwerke, « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 9876, du 2 juillet 1897.)

Les dérivés de la β-kétonaldéhyde dans lesquels l'hydrogène du groupe fonctionnel COH est remplacé par un radical alcoyle, alphyle, alcoyloxy ou anilide, réagissent, soit en solution sodique soit en suspension dans l'eau, avec les diazodérivés de la déhydrothiotoluidine (ou xylidine) sulfoconjugués (primulines.) On obtient ainsi des colorants très solides au lavage et à la lumière.

Procédé de préparation de bases soufrées dérivées de l'alcool anhydro-amidobenzylique et de ses homologues. Kalle et Cie, à Biebrich s/Rhin. — (Br. allemand, 98813, du 10 mai 1895.)

Lorsqu'on chauffe avec du soufre vers 150-200°, l'alcool anhydro-amidobenzylique et ses homologues, en particulier l'alcool anhydro-amidotoluique, on obtient de nouvelles bases soufrées. On solubilise celles-ci par sulfoconjugaison.

Les nouvelles thiobases ou leurs sulfoconjugués servent à la préparation d'azoïques rouges bleutés.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques secondaires pour coton, dérivées de la nitro-m-toluylènediamine. Addition au n° 97714, du 12 juin 1897. — Farbenfabriken « anciennement » Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand, 98843, du 25 juillet 1897.)

Modification au procédé du brevet 97714, consistant à combiner les diazodérivés des acides sulfoniques des p-amidoazoïques non avec la nitro-m-phénylènediamine mais avec son homologue la nitro-m-toluylènediamine.

Procédé de préparation de colorants bleus verts de la série du triphénylméthane au moyen de l'acide aldéhyde-o-phtalique. Société chimique des usines du Rhône, ancienne Société Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand, 98863, du 17 août 1897.)

On condense un sel de l'acide aldéhydephtalique (phtalaldéhydique) avec une amine aromatique tertiaire. Le produit est alcoylé (éthérifié) et la leucobase formée donne par oxydation une matière colorante triphénylméthanique du type :

$$C \begin{cases} C^6H^4.CO^2R \\ C^6H^4.AzR'R'' \\ C^6H^4.AzR'R'' \\ OH \end{cases}$$

(1) *Berichte*, 28, p. 422.

Procédé pour obtenir sur fibre des teintures solides brunes et noires, brunes au moyen du naphtol et du tétrazocarbazol. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Brünning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 98432, du 29 août 1897.)

Les diazodérivés des diamidocarbazols, donnent avec le β-naphtol des colorations brunes moyennement solides à la lumière qu'on développe sur fibre par les voies et moyens connus. On peut rendre ces colorations imprimées ou teintes, encore plus solides, à l'aide des sels de cuivre.

Le métadiamidocarbazol donne des nuances jaunes brunes. Le paradiamidocarbazol un brun noir très nourri.

Perfectionnement dans le mercerisage des fibres végétales au moyen de lessives alcalines. Farwerke, anciennement Meister, Lucius et Brünning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 98601, du 25 avril 1897.)

Par addition de silicates alcalins aux lessives caustiques on atténue le retrait de la fibre sans que la modification du coton, résultant du mercerisage, soit moins profonde. Il suit de là que dans la plupart des cas, on peut se dispenser de la tension spéciale recommandée par Thomas et Prévost (brevet 85564).

Procédé de préparation de couleurs du groupe des m-amidophénolphtaléïnes. Addition au n° 44002 et au n° 96668, Badische anilin und Sodafabrik-Ludwigshafen. — (Br. allemand, 98971, du 17 décembre 1896.)

Modification au procédé du brevet n° 59996 consistant, au lieu de combiner 1 molécule d'anhydride phtalique immédiatement avec 2 molécules d'éthylbenzyl-m-amidophénol, à préparer un produit intermédiaire par condensation de 1 molécule d'anhydride phtalique avec 1 molécule d'éthylbenzyl-m-amidophénol ou 1 molécule de méthylbenzyl-m-amidophénol. On sature la combinaison ainsi formée avec 1 molécule d'un autre métaamidophénol commun :

le diéthyl ou diméthyl m-amidophénol ;
le mono-éthyl ou monométhyl m-amidophénol ;
l'o-tolyl-m-amidophénol ;
le mono-éthyl-o-amido-p. crésol ;
le monométhyl-o-amido-p. crésol ;
l'o-amido-p. crésol ;
ou enfin la résorcine.

Les rhodamines monobenzylées obtenues sont solubilisées par sulfoconjugaison. De même que pour d'autres rhodamines, on obtient des dérivés sulfoniques différents suivant que l'on opère avec l'acide sulfurique concentré, à chaud, ou qu'on travaille à froid avec de l'acide fumant. Les premiers teignent le coton mordancé au tannin, tandis que les seconds n'ont d'intérêt que pour la teinture de la laine ou de la soie.

Procédé de préparation de couleurs du groupe des m-amidophénolphtaléïnes. Addition au n° 44002 et au n° 98971 (précédent) Badische anilin und Sodafabrik Ludwigshafen. — (Br. allemand, 98972, du 4 mai 1897.)

L'éthylbenzyléthylrhodamine du brevet n° 98971 obtenue en condensant 1 molécule d'anhydride phtalique avec 1 molécule d'éthylbenzyl-m-amidophénol et 1 molécule de mono éthyl-m-amidophénol contient un reste alcoyl uni au même atome d'azote porteur du groupe benzyle. Cette rhodamine ainsi constituée :

$C^2H^5.HAz$ — O — Az(C^2H^5)($CH^2.C^6H^5$) ; C — O — CO

comporte un isomère où le reste amidé, uni au benzyle, possède encore un hydrogène non substitué, ainsi que le représente le schéma :

$C^6H^5.CH^2.HAz$ — O — Az(C^2H^5)(C^2H^5) ; C — O — CO

On le prépare en condensant d'abord, suivant les indications du brevet 85931, une molécule d'anhydride phtalique avec 1 molécule de di-éthyl-m-amidophénol et unissant le produit intermédiaire avec 1 molécule de benzyl-m-amidophénol.

Ce dernier s'obtient en chauffant pendant cinq heures vers 200° C. parties égales de résorcine et de benzylamine. On ne l'a obtenu que sous forme d'huile épaisse, dont le chlorhydrate, soluble dans l'eau est amorphe.

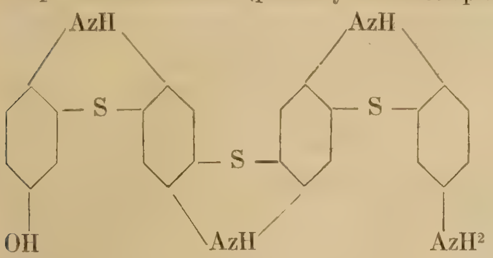
De même que son isomère du brevet 98971, la nouvelle rhodamine donne par sulfoconjugaison, froid ou à chaud, divers acides sulfoniques utilisables pour la teinture du coton ou de la laine et de la soie, suivant les circonstances dans lesquelles ils ont pris naissance.

Procédé de préparation de couleurs, teignant sans mordants. Henri Raymond Vidal, à Paris. — (Br. allemand, 99039, du 27 juin 1896.)

On fait agir dans les conditions spécifiées par de précédents brevets, du soufre sur un mélange de : p-oxy-amidothiodiphénylamine et de paradiamidothiodiphénylamine ou sur un mélange de :

para-oxy-amidodiphénylamine et de paradiamidodiphénylamine.

Le produit de réaction (para-oxy-amidotétraphèntrithiazine) peut être formulé :



Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides minéraux étendus en violet et dans l'acide sulfurique concentré en noir bleuté. Les lessives de carbonates alcalins le dissolvent peu, mais les alcalis caustiques au contraire en grande quantité.

Cette dernière solution est violette.

La para-oxy-amidotétraphèntrithiazine teint le coton sur bain de sulfure de sodium en violet. Ce bain est de couleur vert bouteille. La fibre prend tout d'abord cette même nuance vert sale qui, par oxydation, passe au noir. Ce virage se produit déjà au contact de l'air ; mais on le provoque de préférence par un passage en bichromate.

Procédé de préparation de couleurs à l'aide de l'acide dichloranthrachrysonedisulfonique et d'amines aromatiques primaires. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, 99078, du 9 septembre 1897.)

L'action du chlore sur l'acide anthrachrysone disulfonique en solution aqueuse chaude fournit l'acide dichloranthrachrysonedisulfonique. Celui-ci a été décrit par erreur dans le brevet 78642 comme dichloranthrachrysone.

Lorsqu'on chauffe cet acide, par exemple, en solution aqueuse, avec 2 molécules d'aniline, d'o-amidophénol, etc., il échange ses atomes de chlore pour des restes d'amines aromatiques. Les composés ainsi formés sont des couleurs intéressantes pour la laine, donnant surtout avec mordants chromés des nuances très solides. On peut teindre soit sur laine chromée, soit passer la laine directement en bain acide et fixer ensuite en fluorure de chrome.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé de fabrication de matières colorantes dérivant de la tétranitroanthrachrysone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 277366. — 25 avril 1898. — 9 août 1898.)

Objet du brevet. — La tétranitroanthrachrysone réagit avec les solutions aqueuses des combinaisons aromatiques amidées en échangeant des groupes nitrés contre les restes des bases aromatiques. On obtient ainsi de précieux colorants. La réaction de la tétranitroanthrachrysone est donc semblable à celle des acides dinitroanthrachrysone disulfoniques et dichloranthrachrysonedisulfoniques déjà décrite dans le brevet fr. 270387.

Description : *Exemple.* — 30 kilogrammes de tétranitroanthrachrysone sont dissous dans dix fois leur quantité d'eau et chauffés au bain-marie avec 15 kilogrammes d'aniline en ajoutant du carbonate de soude jusqu'à ce que l'intensité de la couleur bleue du liquide n'augmente plus. La matière colorante ainsi formée est isolée de la solution au moyen du sel marin. Elle teint la laine mordancée au chrome en noir bleu. On arrive à une teinte semblable en bain acide et par traitement subséquent au fluorure de chrome.

Procédé de préparation de matières colorantes violettes, bleues, vert-bleu et noires pour coton, par Société Badische soda und anilin fabrick, rep. par Blétry. — (Br. 277530. — 30 avril 1898. — 18 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de transformation en colorants propres à la teinture du coton, des colorants du brevet n° 255452 du 10 avril 1896 et cert. d'add. du 31 août 1896, dérivés des $\alpha_1\alpha_4$ et $\alpha_1\alpha_3$ binitronaphtalines et qui teignent la laine en bleu violacé. Ces colorants tirent à froid sur coton et donnent des teintes violettes bleues, vert-bleues et noires.

Description. — *Colorant violet.* — Maintenir 12 heures à 90-100° C., un mélange de 50 kilogrammes du colorant du brevet 255452, employant les dérivés de $\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline, 500 grammes de sulfure de sodium à 60 % de sulfure. Par refroidissement, la masse se prend, elle est broyée et peut servir directement.

Colorant bleu. — Chauffer 1 à 2 heures à 90–100° C. les mêmes quantités de colorant que ci-dessus qu'on additionne de 25 kilogrammes de soufre.

Colorant vert-bleu. — Comme pour le bleu mais en ajoutant 50 kilogrammes de soufre au lieu de 25.

Si dans les trois exemples ci-dessus on opère à 150–200° C., on obtient des colorants noirs. On peut, dans cette préparation, employer le colorant noir pour laine, obtenu avec le mélange de $\alpha_1\alpha_4$ et $\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtalines. 50 kilogrammes de ce colorant sont chauffés à 90-100° C. 1 à 2 heures avec 500 grammes de sulfure de sodium à 60 % de sulfure et 50 kilogrammes de soufre.

Transformation des acides amidobenzoylbenzoïques substitués en combinaisons anthracéniques correspondantes (Invention Haller et Guyot), par Société anonyme de produits chimiques et matières colorantes de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 277610. — 3 mai 1898. — 20 août 1898.)

Objet du brevet. — Transformation des acides amidobenzoylbenzoïques (C. R. de l'Académie des sciences, t. 119, p. 205), en composés anthracéniques

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^3AzR^2 \quad \text{en} \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\langle\begin{matrix}R'\\AzR^2\end{matrix}\right.$$

$$R = CH^3,\ C^2H^5,\ C^3H^7,\ \text{etc.} \qquad R' = OH - SO^3H,\ \text{etc.}$$

1° En chauffant quelques minutes à 175° une solution sulfurique concentrée de la substance ; 2° En traitant les dérivés benzylés obtenus par la réduction des combinaisons benzoylées initiales. Ainsi avec l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque on obtient la diméthylamidoanthraquinone ; 3° Par réduction de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque par le zinc ou l'amalgame de sodium, on obtient :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO - C^6H^4Az(CH^3)^2\\ COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2 - C^6H^4Az(CH^3)^2.\\ COOH\end{matrix}\right.$$

Cette réduction se produit en deux phases et permet d'isoler un monophtalide

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH - C^6H^4Az(CH^3)^2\\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Si on sépare ou réunit les deux phases, le produit chauffé avec l'acide sulfurique donne au corps la série des anthranols

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\ COH\end{matrix}\right\rangle C^6H^3Az(CH^3)^2$$

que l'oxydation transforme en anthraquinone. Avec le perchlorure de fer ajouté à la solution sulfurique tiède de l'anthranol, on obtient une couleur violette qui est probablement un oxyanthranol. Si on chauffe la solution à 50 60° C., il se produit des aiguilles rouges de diméthylamidoanthraquinone. Avec l'anthranol correspondant on obtient directement ce corps en faisant traverser la solution par un courant d'air.

Description. — Dans une marmite émaillée de 10 litres environ, on charge 7 litres d'eau, 150 grammes de soude à la chaux, 200 grammes d'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque. On porte à l'ébullition et on projette par petites portions dans l'espace de 24 heures, 400 grammes de poudre de zinc. Quand la réduction est terminée, filtrer, neutraliser jusqu'à réaction faiblement alcaline. Porter à l'ébullition et précipiter le liquide bouillant par de l'acide acétique en excès. Le produit benzylé se précipite, on le recueille après refroidissement. Puis on chauffe à 80° C. avec dix fois son poids d'acide sulfurique concentré. Au bout de 20 à 25 minutes, on verse dans 15 parties d'eau (si on a pris une partie de produit) la solution verdâtre. On acide par kilogramme d'acide 70 centimètres cubes de perchlorure de fer (D = 1,3), on fait bouillir plusieurs heures puis après refroidissement on recueille le précipité. Le corps ainsi obtenu fond à 181°C. Avec l'acide métaoxybenzoylbenzoïque amidé on fait le dérivé benzylé, puis au moyen de l'acide sulfurique à 30 % d'anhydride, on obtient en même temps la condensation anthracénique et l'oxydation en anthraquinone, il y a dégagement d'acide sulfureux et sulfonation.

Préparation de nouvelles matières colorantes du triphénylméthane par condensation sulfurique des hydrols tétraalcoylés avec les hydrazines aromatiques et sans oxydation ultérieure, par The vidal fixed anilin dyes limited et Haas, rep. par Thirion. — (Br. 277670. — 5 mai 1898. — 23 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser à une température de 60 à 70° C. les hydrazines aromatiques avec les hydrols en présence de l'acide sulfurique concentré qui, dans ces conditions, ne joue pas le rôle des oxydants usuels des leucobases, car la matière colorante n'est pas la même.

Description. — Dissoudre à froid 108 parties de phénylhydrazine, 270 parties de tétraméthyldiamidobenzhydrol dans 10 parties d'acide sulfurique concentré. On chauffe une demi-heure à 60-70° C. La solution devient vert-olive et la leucobase est formée. On continue à chauffer en élevant la température de 10 à 20° C. La solution sulfurique passe au bain en peu de temps, une heure et demie environ. La leucobase oxydable primitivement en vert-bleu est transformée en colorant violet. Le produit insoluble dans l'eau se sépare après neutralisation de la liqueur sulfurique étendue d'eau. Il se dissout dans l'acide acétique dilué et chaud en violet rouge et en jaune clair dans les acides minéraux dilués ; soluble en violet dans l'alcool, insoluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne, il est précipité de sa solution chlorhydrique ou sulfurique froide par l'acétate de sodium. Teint la laine en violet en bain faiblement acide.

Préparation de matières colorantes au moyen de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$, par Société badische soda und anilin fabrick, rep. par Blétry. — (Br. 277996. — 16 mai 1898. — 6 septembre 1898.).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le produit intermédiaire soluble en bleu dans l'eau, obtenu dans la préparation de la naphtazarine avec des phénols, soit à l'état isolé, soit en présence de l'acide sulfurique concentré, soit dans la fonte même.

Description. — *Exemple* : 1 000 kilogrammes de fonte de naphtazarine correspondant à 50 kilogrammes de binitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$, 50 kilogrammes de phénol sont maintenus à la température de 45° C. pendant 24 heures en agitant bien ; la réaction est terminée quand un essai se dissout dans l'eau glacée avec une teinte verte. On verse alors la fonte sur 2 000 kilogrammes d'eau glacée ; filtrer rapidement la solution. Par repos, la matière colorante se dépose. On peut remplacer le phénol par d'autres composés phénoliques ou naphtoliques ou leurs dérivés. Teint la laine chromée en vert-gris ou noir-vert.

Perfectionnement apporté dans la fabrication des aldéhydes benzoïques o-subtituées, par Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 278102. — 20 mai 1898. — 9 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Dans la fabrication actuelle de l'aldéhyde benzoïque on part du chlorure de benzyle

o-nitré préparé par nitration du chlorure de benzyle mais dans cette opération il se produit des isomères et surtout le dérivé paranitré. Le présent brevet a pour objet la préparation de l'aldéhyde benzoïque orthonitré en partant de l'orthonitrotoluène. Cependant dans cette nouvelle méthode il y a de grandes difficultés à séparer du chlorure de nitrobenzyle pur. Pour arriver à un résultat pratique, on débarrasse l'huile chlorée de l'acide qu'elle contient par des lavages à l'eau alcaline, puis on chauffe avec certains sels d'acides organiques ou inorganiques en solution alcoolique ou en suspension dans l'eau ou autre véhicule convenable. On transforme ainsi le chlorure d'orthonitrobenzyle en éther que l'on sépare par refroidissement ou distillation de l'alcool. On enlève facilement soit par distillation à la vapeur, soit par siphonnage le nitrotoluène de l'éther formé. Les éthers peuvent ensuite être, après filtration sous pression, transformés directement en aldéhyde o-nitrobenzoïque. On peut aussi saponifier les éthers pour obtenir l'alcool nitrobenzylique que l'on oxyde ensuite.

Si l'on chlore l'o-nitrotoluène à haute température, on obtient en même temps que le chlorure d'o-nitrobenzyle le chlorure de chloro-benzyle, par suite de substitution du chlore au groupe nitré et d'autres dérivés en petite quantité. On peut arriver à faire prédominer la proportion de chlorure de chlorobenzyle sur celle du chlorure de nitrobenzyle. Ce chlorure de chlorobenzyle peut servir à préparer l'aldéhyde chlorobenzoïque qui présente une grande valeur technique en faisant l'éther et en oxydant ensuite. Il est facile de séparer les deux aldéhydes chlorée et nitrée par distillation ; le dérivé nitré est solide, le dérivé chloré est liquide et facilement entraînable par la vapeur d'eau ; il en est de même des alcools orthochloré et orthonitré.

Pour produire les deux alcools, on chauffe par exemple en présence d'acétate de soude et d'alcool pendant 70 à 80 heures l'huile chlorée lavée à l'eau alcaline ; on a ainsi le mélange des deux acétates. On élimine l'alcool par distillation et l'on sépare l'o-nitrotoluène en excès au moyen de la vapeur d'eau, on saponifie soit à froid par un alcali caustique, soit à chaud par un carbonate alcalin. On entraîne le dérivé chloré par la vapeur d'eau, il est soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles fusibles à 72° C. Le dérivé nitré reste. On oxyde pour obtenir l'aldéhyde.

Description. — Chauffer à 50-60° C. pendant 24 heures en agitant 250 kilogrammes d'huile chlorée contenant environ 40 parties de dérivés du chlorure de benzyle avec environ 200 kilogrammes d'hyposulfite de soude dans 100 à 200 litres d'eau. On obtient les o-nitro et chlorobenzyle thiosulfonates de sodium. On siphonne le nitrotoluène en excès ; on sépare les sels sulfonés par le chlorure de sodium ; on filtre sous pression. Pour les faire passer à l'état d'aldéhydes on opère à la manière usuelle. On peut opérer autrement. On fait bouillir dans un appareil à reflux 600 kilogrammes d'huile chlorée à 40 °/₀ de dérivés chlorés du benzyle avec 800 litres d'alcool dilué et 250 kilogrammes d'acétate de soude cristallisé et 90 kilogrammes de soude du commerce jusqu'à transformer en dérivés de l'alcool benzylique. On distille l'alcool, on enlève l'o-nitrotoluène par la vapeur d'eau, on dilue le résidu dans l'eau si cela est nécessaire pour tenir les sels en solution. Par refroidissement, les dérivés de l'alcool benzylique se solidifient, on les sépare par filtration sous pression. On dissout 130 kilogrammes du tourteau obtenu dans 400 à 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 50-60° B., à une température d'environ 40° C., on ajoute alors lentement 70 à 80 kilogrammes d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique contenant 38 à 39 °/₀ d'acide nitrique. Quand l'oxydation maintenue à 40° C. est faite, on verse dans 400 à 500 litres d'eau froide ; on laisse en repos. Les aldéhydes se séparent ; on lave à l'eau alcaline pour enlever les dernières traces d'acide ; on filtre sous pression le mélange de deux aldéhydes. L'huile qui filtre est soumise à une distillation fractionnée. Le tourteau qui reste sur le filtre est constitué par de l'aldéhyde nitrée suffisamment pure pour l'industrie. On peut la purifier par traitement au bisulfite et distiller en présence de la vapeur d'eau pour éliminer les dernières traces du dérivé chloré.

Procédé de préparation de matières colorantes diazoïques en partant de l'acide picramique, par Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 278116. — 20 mai 1898. — 9 septembre 1898).

Objet du brevet. — Matières colorantes obtenues par l'action de l'acide picramique diazoté sur les acides 1 : 4 naphtolsulfonique 2 : 1 : 6,1 : 3 : 6 et 1 : 3 : 8 naphtoldisulfoniques et 1 : 8 : 3 : 6, 2 : 8 : 3 : 6 : amidonaphtoldisulfoniques. Ces colorants sont foncés et tirent sur laine en bain acide ; ils sont très résistants.

Description. — A une solution de 22,2 kil. de picramate de sodium dans l'eau on ajoute 6,9 kil. de nitrite de sodium. On fait couler la solution dans un mélange de 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 100 kilogrammes d'eau glacée en remuant pendant peu de temps. Le diazo se dépose en cristaux verts. On ajoute à cette combinaison une solution de 34,2 kil. d'acide amidonaphtoldisulfonique H et 30 kilogrammes de carbonate de soude. La masse prend une teinte rouge-bleu et le colorant qui en résulte se précipite en paillettes à éclat métallique. Remuer 6 heures ; pour activer la réaction, chauffer à 100°C. et précipiter les colorants par le sel marin. Le produit est soluble dans l'eau en bleu-rouge ; il teint la laine en bain acide en nuances bleu-noirs qui traitées par le bichromate deviennent vert-foncées très résistantes.

Fabrication d'acides penta et hexaoxyanthraquinone disulfoniques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 278198. — 23 mai 1898. — 15 septembre 1898).

Objet du brevet. — On obtient deux acides tetraoxyanthraquinonedisulfoniques isomères par l'action des oxydants faibles sur les acides diamidodisulfoanthraflavique et diamidodisulfoisoanthraflavique son isomère. Ces deux acides oxydés par le bioxyde de manganèse ou par l'acide nitrique donnent de nouveaux acides pentaoxyanthraquinone-disulfoniques; la pantaoxyanthraquinone dont dérivent ces acides sont également nouvelles. Si on pousse l'oxydation plus loin en solution sulfurique concentrée au moyen du bioxyde de manganèse, du bioxyde de plomb ou de l'acide arsénique, on obtient deux acides hexaoxyanthraquinonedisulfoniques isomères dont l'un est identique avec l'acide du brevet 232906 du 19 septembre 1893.

Description. Exemple. — L'acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique est dissous sous forme de sel de potassium dans 10 à 20 fois la quantité de son poids d'acide sulfurique à 66°B. On refroidit bien et on ajoute par petite quantité la proportion de bioxyde de manganèse finement pulvérisé répondant à une molécule. La solution devient peu à peu bleu vif intense. On remue quelque temps en refroidissant, puis pendant 12 à 24 heures à la température ordinaire, on verse ensuite dans quantité suffisante d'eau. On fait bouillir après avoir ajouté éventuellement un peu de bisulfite. On précipite la liqueur rouge par du chlorure de potassium qui donne le sel acide de potassium de l'acide pentaoxyanthraquinone disulfo. On peut oxyder avec l'acide nitrique.

L'acide pentaxoyanthraquinonedisulfonique teint la laine en rouge sur bain acide. Les teintures acides, traitées subséquemment par du fluorure de chrome, donnentun bleu vif pur et solide au foulon. On obtient de la même façon de l'acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique dérivé de l'acide isoanthraflavique un acide pentaoxyanthraquinone disulfonique qui teint aussi la laine en rouge et qui peut être nuancée en bleue par le fluorure de chrome.

L'acide pentaoxyanthraquinone disulfonique dissous dans 10 à 12 fois son poids d'acide sulfurique concentré est oxydé par une quantité de bioxyde de manganèse finement pulvérisé, répondant à une molécule, et donne au bout de un à deux jours une matière colorante violette que l'on précipite par le chlorure de potassium. Cet acide est identique avec l'acide hexaoxyanthraquinone disulfonique dit *Bleu d'alizarine à l'acide* du brevet 232906.

Si on traite l'aeide tétraoxyanthraquinone disulfonique dérivé de l'acide diamidoisosulfoanthraflavique par 20 fois son poids d'acide sulfurique à 66°B. et si on ajoute à froid une quantité de bioxyde manganèse finement pulvérisé répondant à 4 molécules, on obtient au bout d'un jour un colorant qui est analogue au « bleu d'alizarine à l'acide ». Sa teinture rouge sur laine en bain acide traitée au fluorure de chrome donne un bleu plus rougeâtre que le bleu à l'acide.

Production d'acides naphtacétolsulfoniques et de matières colorantes nouvelles qui en dérivent, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, rep. par Armengaud, aîné, — (Br. 278609. — 6 juin 1898. — 28 septembre 1898).

Objet du brevet. — Lorsqu'on acétyle certains acides amidonaphtolsulfoniques d'une manière convenable, un groupe acétyle se place dans le groupe amidé et les acides amidonaphtols perdent les propriétés essentielles des dérivés amidés des naphtols et prennent complètement les caractères d'acides naphtolsulfoniques. Si on désigne par le nom de *naphtacétol* l'amidonaphtolacétyle dans le groupe amidé, les nouveaux acides sont à considérer comme des acides naphtocétoldisulfo, et en conséquence les colorants qui en dérivent et qui renferment le groupe acétyle sont des dérivés de naphtacétols. Ces nouveaux colorants seront dénommés *Colorants acétylés.*

Ce sont surtout les acides naphtacétoldisulfoniques 1 : 8 : 3 : 6., 1 : 8 : 2 : 4, 1 : 8 : 4 : 6 et 1 : 5 : 3 : 7 qui sont intéressants au point de vue technique ; tandis que les naphtacétolsulfos 2 : 8 : 6 et 8 : 3 : 6 qui contiennent le groupe acétamidé en position β présentent peu d'intérêt.

Description. — Pour préparer ces acides on opère ainsi : 5 parties du sel de sodium de l'acide amidonaphtol disulfonique 1 : 8 : 3 : 6, bien desséché et finement pulvérisé sont mélangés avec 1,5 parties d'acétate de sodium déshydraté, 2,5 parties d'anhydride acétique et 2 parties d'acide acétique glacial. Le mélange est bouilli doucement au bain d'huile au réfrigérant ascendant jusqu'à ce qu'une tâte prélevée sur la masse et dissoute dans l'eau ne donne plus lieu à la formation d'un colorant, lorsqu'on la traite avec un peu d'acide et au nitrite de sodium et qu'on y ajoute du carbonate de sodium. Le produit de la réaction ainsi obtenu est formé principalement d'un mélange des sels sodiques d'un acide naphtacétoldisulfonique 1 : 8 : 3 : 6 que l'on cherche à préparer et d'un acide diocétamidonaphtoldisulfonique et parfois même exclusivement de ce dernier lorsque l'acétylisation a eu lieu d'une façon très énergique. Contrairement à ce qu'il y a lieu avec l'acide naphtacétoldisufonique qui se combine facilement avec les diazos pour donner des azos extrêmement beaux, l'acide diacétamidonaphtoldisulfonique est indifférent vis-à-vis des diazos et est sans valeur technique pour la préparation des colorants azoïques.

L'acide diacétylé peut toutefois être facilement transformé en acide naphtacétoldisulfonique et cela quantitativement en le chauffant, soit seul, soit en mélange avec l'acide naphtacétol avec des alcalis ou des acides étendus ou même par une ébullition, prolongée avec de l'eau. Pour cela, après que l'acide acétique a été chassé par distillation, la masse de la réaction est reprise pas l'eau et chauffée pendant peu de temps à 80°-90°C. avec une solution de carbonate de soude à 5 °/₀. Par suite de sa grande solubilité, l'acide naphtacétoldisulfonique ne s'écoule que très difficilement, et en donnant lieu à une grande perte de substance, il est conséquemment employé plus avantageusement à l'état de solution pour les divers usages auxquels on le destine.

Les acides naphtacétoldisulfoniques sont bien distincts des acides amidés dont ils dérivent et les colorants auxquels ils donnent naissance sont différents de ceux qui proviennent de ces derniers acides.

Les naphtacétoldisulfos, au contraire des acides amidonaphtolsulfoniques, sont très solubles dans l'eau d'où ils ne sont précipités de leur solution saline qu'en liqueur très concentrée par les acides. Cette propriété permet de séparer les naphtacétolsulfos des amidos dérivés. Ces corps et les colorants azoïques qui en dérivent ne sont pas attaqués par l'acide nitreux. Avec les diazos et les tétrazos, ils fournissent tant en solution alcaline qu'en solution faiblement acide, une seule et même série de matières colorantes, alors que les amido dérivés donnent deux séries de colorants distincts. Avec plus d'une molécule de diazo les naphtacétolsulfos donnent seulement des colorants monoazoïques et point de colorants dizazoïques primaires.

Quant aux colorants dérivés de naphtacétolsulfos, les monoazoïques sont rouge-bleuâtre à violets, les disazoïques sont violets à bleus et sont vis-à-vis des colorants analogues des acides amidonaphtol-

sulfoniques d'une nuance plus rougeâtre, mais beaucoup plus vive et plus pure. Ils résistent aux acides et ne sont pas attaqués par l'acide nitreux. Ils sont plus bleuâtres et plus beaux que les colorants des acides naphtoldisulfos correspondants qui n'ont pas le groupe acétamidé.

Exemple de Colorant. — 1,95 p. de sulfanilate de sodium est transformée en diazo par 3 parties de HCl et 2,3 p. de solution de nitrite à 30 %. On introduit la solution de l'acide diazobenzolsulfonique ainsi préparé dans une solution alcalinisée au carbonate de sodium de 3, 7 p. d'acide diahtacétoldisulfonique. On précipite la matière colorante par le chlorure de sodium. — Teint la laine sur bain acide, en rouge bleuâtre très pur et très uniforme. Avec le diazobenzol la teinte est un plus rougeâtre, avec le diazotoluène et le diazoxylène, elle est rouge encore plus bleuâtre, etc.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Manufacture de nouvelles matières colorantes trisazoïques teignant le coton sans mordant, et susceptibles de fournir des nuances bleues par développement sur fibre, par La société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. anglais, 7659. — 30 mars 1898. — 25 juin 1898.)

Description. — Dans le brevet 4460, de 1894, les auteurs avaient montré que les colorants monoazoïques dérivés des acides diazonaphtolsulfoniques et des diamines, ou des dioxybenzène peuvent servir à préparer des matières colorantes polyazoïques noires en les combinant en solution alcaline avec une molécule d'un tétrazoïque et combinant ce produit intermédiaire qui contient encore un groupe diazoïque, avec l'acide nigrotinique.

Dans le présent brevet on revendique les matières colorantes qui sont obtenues en combinant un monoazoïque dérivé d'acides diazonaphtolsulfoniques, de paracrésidine (?), paraxylidine, 1.6 naphtylamine sulfonique de Clève, 1.2 naphtylamine sulfonique, avec un dérivé tétrazoïque, puis finalement avec 1 molécule de naphtol ou d'un dérivé.

Ces matières colorantes teignent le coton sans mordant en violet-noir, gris ou noir, mais n'ont pas d'intérêt technique en elles-mêmes, cependant elles peuvent être diazotées sur fibre et développées en β-naphtol, et par ce traitement la nuance change du noir vers le bleu en augmentant considérablement en intensité et en solidité à la lumière et au lavage.

Ces nouvelles matières colorantes possèdent la formule générale

$$\begin{array}{ll} Az - A - Az = Az - & \text{Amine aromatique dont la position para est libre.} \\ \| & \\ Az - P - Az = Az - & \text{Naphtol ou dérivé ne contenant pas de groupe amidé.} \end{array}$$

Formule dans laquelle A représente un acide amidonaphtolsulfonique et P une paradiamine.

Exemple. — Matière colorante formée par 1 molécule de diazonaphtoldisulfonique et 1 molécule de paracrésidine combiné à 1 molécule de tétrazodiphényle et 1 molécule d'acide de Neville-Winther.

34,1 kil. du sel de sodium de l'acide amidonaphtolsulfonique 2.8.3.6 sont diazotés avec 6,9 kil. de nitrite et on y ajoute une solution refroidie de 13,7 kil. de paracrésidine (orthotoluidine ?) dans 200 litres d'eau et 12 kilogrammes d'HCl, puis de l'acétate de soude. Après 12 heures, la majeure partie de la matière colorante est précipitée ; on y ajoute 40 kilogrammes de carbonate de soude pour redissoudre la matière colorante. La solution brun-jaunâtre est refroidie et versée dans une solution de tétrazodiphényle dérivée de 18,4 kil. de benzidine, le produit intermédiaire se forme immédiatement et se sépare sous forme de précipité noir, on le combine à 25 kilogrammes de l'acide naphtolsulfonique 1.4 dissous dans l'eau, et après 12 heures on fait bouillir et on précipite par le sel. La matière colorante teint le coton non mordancé en violet-noir qui, par développement au β-naphtol, devient bleu-marin.

Production de matières colorantes pour coton, par Farbenfabriken, Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Brevet anglais, 17018. — 19 juillet 1897. — 25 juin 1898.)

Objet du brevet. — Production de colorants bleus, bleu-noirs, en fondant l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol, $\alpha_1\alpha_4$ dihydroxynaphtaline, $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfoniques, $\alpha_1\alpha_4$ dihydroxynaphtaline sulfoniques avec du soufre et des sulfures alcalins ou avec du soufre et des alcalis, puis séparation des produits de la réaction.

Description. — La réaction donne naissance à deux matières colorantes, l'une bleue et l'autre brune, leur séparation repose sur leurs différentes solubilités dans l'eau chaude.

Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par Société chimique des usines du Rhône, à Lyon. — (Br. anglais, 18017. — 31 juillet 1897. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de matières colorantes solides aux alcalis en traitant les produits de condensation de la saccharine avec les métaamidophénols par les acides ;

2° En traitant les mêmes produits de condensation par les anhydrides d'acides ;

3° En les traitant par les chlorures d'acides.

Description. — La condensation de la saccharine avec les métaamidophénols donne des matières colorantes appelées saccharo-rhodamines qui ne résistent pas aux alcalis. Ces saccharo-rhodamines traitées par les acides minéraux, les anhydrides ou les chlorures acides deviennent solides aux alcalis.

Par traitement de la saccharo-rhodamine par l'acide sulfurique à 70 % vers 120-130° elle devient solide aux alcalis, la transformation a sans doute lieu suivant l'équation

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} C^6H^3 - AzR_1R_2 \\ \quad\rangle O \\ C^6H^3 - AzR_1R_2 \end{array}\right. \\ SO^2 \end{array}\right\rangle AzH + H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} C^6H^3 - AzR_1R_2 \\ \quad\rangle O \\ C^6H^3 - AzR_1R_2 \end{array}\right. \\ SO^2 \end{array}\right\rangle O + AzH^3$$

en traitant par l'anhydride acétique on obtient sans doute un dérivé acétylé répondant, d'après l'analyse, à la formule

$C^6H^3 — AzR_1R_2$; O ; $C^6H^3 — AzR_1R_2$; C ; C^6H^4 ; $Az(CO.CH^3)$; SO^2

tandis qu'avec l'oxychlorure de phosphore on a :

$C^6H^3 — AzR_1R_2$; O ; $C^6H^3 — AzR_1R_2$; C ; C^6H^4 ; $AzPOCl^2$; SO^2

Manufacture de nouvelles matières colorantes, par IVAN LEVINSTEIN et LEVINSTEIN LIMITED, à Manchester. — (Brevet anglais, 18376. — 7 août 1897. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de matières colorantes allant du jaune à l'orangé-rouge et teignant directement par oxydation de l'acide paranitrotoluolsulfonique au moyen d'hypochlorites ou d'hypobromites alcalins en présence de soude caustique puis réduction subséquente de l'acide dinitrostilbène disulfonique ainsi formé par des réducteurs faibles ;

2° Préparation de matières colorantes par condensation d'amines, de diamines, de nitramines ou d'amidophénols avec l'acide dinitrostilbènedisulfonique en présence d'alcalis ;

3° Préparation de matières colorantes par combinaison de l'acide tétrazostilbènedisulfonique obtenu en tétrazotant le produit de réduction de l'acide dinitrostilbènedisulfonique et en le copulant à des amines ou phénols.

Description. — Dans la description provisoire, il est dit que l'acide p-nitrotoluolsulfonique soumis à l'action d'oxydants en présence de soude caustique, donne naissance à un nouveau corps de grand intérêt à la fois au point de vue théorique et industriel. Ce produit, réduit par des réducteurs alcalins faibles, donne des matières colorantes directes allant du jaune au rouge : réduit par des réducteurs énergiques il donne un dérivé amidé, lequel diazoté donné par combinaison avec les amines ou phénols des colorants directs allant du jaune au noir. De plus, le nouveau produit traité par la soude caustique en présence de diamines, donne des matières colorantes directes qui peuvent être diazotées soit en substance soit sur fibre.

Dans la *complète spécification*, la nouvelle substance est considérée comme de l'acide dinitrostilbènedisulfonique et son produit de réduction est la seule diamidostilbènedisulfonique identique à celui décrit par Bender et Schulz (1).

Exmple. — 24 kilogrammes de sel de sodium de l'acide p-nitrotoluolsulfonique sont dissous dans huit fois leur poids d'eau chaude, on y verse une solution de 70 litres d'hypochlorite de soude contenant 150 grammes d'hypochlorite et 30 grammes de soude caustique par litre. Pendant la réaction, la température est maintenue entre 70-80° C. Dès qu'un échantillon ne dégage plus de chlore en l'acidifiant on neutralise par HCl et on laisse refroidir. La majeure partie du sel de sodium de l'acide dinitrostilbène cristallise en magnifiques cristaux jaune pâle (2).

Manufacture de matières colorantes de la série de l'anthraquinone, par FARBENFABRIKEN, BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Brevet anglais, 19622. — 25 août 1897. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide paradiamidoanthrarufine disulfonique et de l'acide paradiamidochrysazine disulfonique en chauffant les dinitroanthrarufine et dinitrochrysazine avec des sulfites ou bisulfites alcalins.

Description. — Il a déjà été montré dans des brevets précédents (3) que par sulfonation, nitration, puis réduction de l'anthrarufine et de la chrysazine on obtient des nouveaux dérivés de l'anthraquinone ayant les formules suivantes

AzH^2, OH, CO, SO^3H, SO^3H, CO, OH, AzH^2

et

OH, OH, SO^3H, CO, SO^3H, CO, AzH^2, AzH^3

Ces composés sont des matières colorantes bleues de grande valeur.

D'après le présent brevet elles peuvent aussi être obtenues par une autre méthode qui consiste à traiter les dinitroanthrarufine et dinitrochrysazine par des sulfites ou bisulfites.

Il y a d'abord formation de produits intermédiaires en dissolvant en brun dans l'eau et qui, par une action plus prolongée, donnent les matières colorantes bleues.

La transformation de ces produits intermédiaires peut aussi s'effectuer plus rapidement en les traitant par les alcalis caustiques.

Exemple. — Un mélange de 10 parties d'une pâte de paradinitroanthrarufine à 20 %, et 100 parties d'une solution de bisulfite de soude à 40° B. est chauffé au bain-marie. La dinitroanthrarufine se dissout progressivement en donnant une solution brune du produit intermédiaire. Quand la majeure par-

(1) *Bérichtè*, **19**, 3237.
(2) Comparer avec le brevet 5351, de 1897. *Moniteur*, 1898, brevets page 76.
(3) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets page 168.

tie du dérivé dinitré est dissoute on étend d'eau chaude et filtre ; on obtient une solution violette à laquelle on ajoute de la soude caustique jusqu'à ce que la couleur ait passé du violet au vert, on précipite ensuite par le sel.

Préparation d'une nouvelle base et de matières colorantes polyazoïques directes qui en dérivent, par Haus Schneider. — (Brevet anglais, 19634. — 25 août 1897. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'une nouvelle base en combinant 1 molécule de résorcine avec 2 molécules de paranitrodiazobenzène en solution alcaline et réduction subséquente des groupes nitrés ;

2° Préparation de matières colorantes en combinant le dérivé tétrazoïque avec 2 molécules d'amines phénols ou de leurs acides sulfoniques ou carboxyliques.

Description. — La combinaison de la diazoparanitraniline avec la résorcine est faite en milieu alcalin, le composé disazoïque formé se précipite, il est ensuite réduit par du sulfure de sodium vers 60-70° C., et la nouvelle base précipitée par du sel ammoniac.

Production de nouvelles matières colorantes noires dérivées de la naphtazarine, par la Badische anilin et soda fabrik, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Brevet anglais, 21297. — 16 septembre 1897. — 9 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de produits de condensation de la naphtazarine avec des amines aromatiques en présence ou bien sans agent condensateur. Le produit de la réaction peut ensuite être sulfoné ou traité par les sulfites ou bisulfites alcalins.

Description. — Les matières colorantes ainsi obtenues teignent sur mordant de chrome en nuances plus bleues que celles de la naphtazarine elle-même.

Exemple. — Environ 1 000 parties d'une pâte de naphtazarine à 20 %, 200 parties d'aniline, 600 parties d'acide acétique à 30 % et environ 200 parties d'acide borique sont chauffés vers 40° C. pendant 12 heures. La réaction est terminée quand toute la naphtazarine a disparu, ce qu'on reconnaît en versant un essai dans la soude caustique. La soude prend une teinte violet-rouge, tandis que la naphtazarine donne une teinte bleue caractéristique.

La masse est versée dans l'eau, filtrée et lavée, la nouvelle matière colorante peut être employée directement à l'état de pâte à 20 %. Elle peut aussi être sulfonée avec de l'acide sulfurique à 100 % (H^2SO^4) à la température du bain-marie.

On peut aussi employer à la place d'aniline, des amines telles que l'ortho ou la paratoluidine, l'α ou la β-naphtylamine.

Perfectionnements dans la production d'enlevages sur indigo, par la Badische anilin et soda fabrik. — (Brevet anglais, 20210. — 2 septembre 1897. — 9 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Production d'enlevages blancs ou colorés sur indigo en imprimant un mélange de poudre de zinc, de bisulfite et d'acétine pour enlevages blancs et en ajoutant au mélange des couleurs d'aniline qui ne sont pas altérées par le zinc et le bisulfite pour les enlevages colorés.

Description. — La méthode la plus usitée pour produire des effets d'enlevage sur indigo, consiste à imprimer sur les tissus teints en indigo un mélange oxydant. Pour les effets colorés on ne peut employer qu'un certain nombre de colorants, par exemple, le jaune de chrome, le cinnabre des lakes de plomb, etc., mais il n'est pas possible de se servir de couleurs d'aniline, vu qu'elles se trouvent détruites par l'oxydant.

La présente découverte qui permet d'obtenir des effets colorés avec les couleurs d'aniline consiste à imprimer non pas un mélange oxydant, mais au contraire un mélange réducteur convenable auquel on ajoute de l'acétine.

Exemple. — Enlevage blanc : Imprimer sur le tissu un mélange de

460 parties de poudre de zinc
240 » de solution de gomme à 35 %
150 parties d'acétine
150 » d'une solution de bisulfite à 40 % $NaHSO^3$

sécher, vaporiser pendant 1 1/2 heure à 1 1/2 atm., passer en bain faiblement acide, laver et sécher.

Enlevage jaune. — Dissoudre environ

30 parties de primuline dans
210 » de british-gum (à 35 %) et
150 » d'acétine, refroidir ensuite puis ajouter
460 parties de zinc en poudre et
150 » de solution de bisulfite à 4 % $NaHSO^3$.

Imprimer, sécher, vaporiser comme plus haut, passer en bain faiblement acide à (1/2 pour 1 000 d'acide sulfurique), laver et sécher.

Production de nouveaux dérivés d'alkylhydroxyparaamidobenzènes, par W. H. Claus, A. Rée et L. Marchlewski, à Manchester. — (Br. anglais, 20333. — 4 septembre 1897. — 6 août 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de produits de condensation d'hydrates de carbone avec la paraphénétidine ou la para-anisidine.

Description. — Les hydrates de carbone dont il est fait usage sont ceux qui, d'après les travaux de Fittig et Fischer, contiennent un groupe aldéhydique ou qui, d'après Tollens (1) et Marchlewski (2), contiennent un groupe capable de se transformer dans certaines conditions en un groupe aldéhydique. La condensation de ces hydrates de carbone avec les amines citées s'opère facilement en solution alcoolique. Elle peut se représenter par :

$$C^6H^{12}O^6 + C^6H^4\begin{matrix}\nearrow AzH^2 \\ \searrow OC^2H^5\end{matrix} = H^2O + C^6H^{12}O^5Az.C^6H^4OC^2H^5$$

(1) *Berichte*, 1883, p. 921.
(1) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1893, page 1137.

pour le cas du glucose ; la constitution de ce nouveau composé sera :

$$CH^2OH - (CHOH)^4 - H.C = Az.C^6H^4OC^2H^5 \quad \text{ou bien} \quad CH^2OH - (CHOH)^3 - CH \langle O \rangle CH.AzH.C^6H^4OC^2H^5$$

Exemple. — 10 kilogrammes de glucose sont chauffés au bain-marie avec 150 kilogrammes d'alcool et 40 kilogrammes de paraphénétidine pendant 3 à 6 heures. La plus grande partie de l'alcool est ensuite distillée et par refroidissement de ce qui reste le produit de condensation se sépare sous forme de cristaux qui sont lavés à l'éther puis recristallisés dans l'alcool.

Ce produit est destiné à des usages médicaux.

Production de matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Farbwerke vorm. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais, 20649. — 8 septembre 1897. — 30 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Traitement des dinitroanthrarufine, dinitrochrysazine disulfoniques par une quantité d'agents réducteurs telle que les groupes nitrés soient transformés en hydroxylamine.

Description. — Les auteurs ont déjà indiqué dans un brevet précédent que la réduction des dinitro anthrarufine et dinitrochrysazinedisulfoniques en diamidés correspondants, fournit des matières colorantes bleues. D'après de nouvelles recherches, cette réduction s'opère en deux phases ; la première donnant l'hydroxylamine qui a pu être isolée et qui possède sans doute la formule ci-contre :

$$\begin{matrix} HOHAz \diagdown & & & \diagup AzHOH \\ OH - C^6H & \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle & C^6H - OH \\ SO^3H \diagup & & & \diagdown SO^3H \end{matrix}$$

Exemple. — 5 parties du sel de Na de la dinitroanthrarufinedisulfonique sont dissous dans 250 parties d'eau, on y ajoute lentement 8 parties de $SnCl^2$ dissous dans 30 parties d'eau et 30 parties d'HCl. Le mélange qui de suite devient bleu est chauffé à 50° et on ajoute un excès de chlorhydrate d'ammoniac, en refroidissant le sel ammoniacal cristallisé. Il se dissout dans l'eau en bleu et teint la laine en bleu rougeâtre.

Manufacture d'acides aldéhydonaphtolsulfoniques ou carboxyliques et de nouvelles matières colorantes bleues ou vertes qui en dérivent, par J. R. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. anglais, 19489. — 24 août 1897. — 30 juillet 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'aldéhydes en faisant bouillir les acides α ou β-naphtol mono-di ou trisulfoniques, les acides naphtolcarboxyliques ou naphtolsulfocarboxyliques avec du chloroforme en présence d'alcali.

2° Préparation de nouvelles matières colorantes bleues ou vertes solides aux alcalis, par condensation des aldéhydes citées avec les amines aromatiques et oxydation de la leucobase ainsi obtenue.

Description. — La seule oxynaphtaldéhyde connue est la β_1 oxy α_1 naphtaldéhyde obtenue par G. Kauffmann d'après la méthode de Reimer. Mais dans ce cas les rendements sont très mauvais et il se forme des produits secondaires en assez grande quantité ; de plus Kauffman ne réussit pas à appliquer ce procédé à l'α-naphtol. Il semblait donc peu probable que la méthode de Reimer pût être appliquée avec avantage dans la série naphtalique. Cependant les auteurs ont découvert que contrairement à toute attente les acides sulfoniques des naphtols ainsi que les acides carboxyliques du β-naphtol sont convertis avec la plus grande facilité en aldéhydes oxysulfoniques lorsqu'on les fait bouillir en solution aqueuse avec du chloroforme et un alcali.

Ces nouvelles aldéhydes se condensent avec les amines aromatiques pour donner des leucobases de la série du diphénylnaphtylméthane qui oxydées fournissent des matières colorantes très résistantes aux alcalis.

Exemple I. — 18,5 kil. de β-naphtolmonosulfonate de soude (sel de Schäfer) à 70 % sont dissous dans 150 litres d'eau bouillante ; on ajoute une quantité de chlorure de baryum suffisante pour précipiter toute trace d'acide sulfurique. La solution filtrée est refroidie et on y ajoute 25 kilos de soude caustique à 45°B et 8 kilos de chloroforme, on chauffe à la température d'ébullition du chloroforme dans un appareil muni d'un réfrigérant et d'un agitateur rapide. Après deux heures lorsque tout le chloroforme a disparu on chauffe à la température d'ébullition du liquide alcalin, on neutralise avec HCl pur, précipite par une solution de 8 kilos de chlorure de baryum et finalement on ajoute de l'ammoniaque. Le sel de baryum de l'acide β_1-oxy-α_1-naphtaldéhyde β_3-monosulfonique qui se dépose est filtré de la solution encore chaude pour séparer le sel de baryum de l'acide de Schäfer en excès qui se dépose par refroidissement.

Exemple II. — 47 kilos de l'acide β_1-oxy-α_1-naphtaldéhyde β_2-β_3 disulfonate de baryum finement divisé sont chauffés dans une chaudière munie d'un refrigérant avec 40 kilos de diéthylaniline. 40 kilos d'alcool et 15 kilos d'acide sulfurique concentré pendant trente heures. On verse ensuite dans l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'excès de diéthylaniline ; l'acide leucodisulfonique reste mélangé au sulfate de baryum insoluble, il est séparé, lavé avec l'acide chlorhydrique étendu puis transformé en sel de sodium par le carbonate de soude qui est facilement soluble dans l'eau. On étend à 1 000 litres et dans cette solution du leucodisulfonate de sodium on verse une solution de permanganate à 1 %, aussi longtemps que la formation de matière colorante augmente. On filtre du bioxyde de manganèse et précipite par NaCl.

La matière colorante est très soluble dans l'eau en bleu et est solide aux alcalis ; elle teint la laine en vert sur bain acide.

Production d'acides sulfiniques de la série aromatique, par Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. (Br. anglais, 23047. — 7 octobre 1897. — 12 août 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'acides sulfiniques de la série aromatique en faisant réagir l'oxyde cuivreux, l'hydrate de sous-oxyde de cuivre, ou le sulfite cuivreux rouge ou bien d'autres composés du cuivre contenant du sulfite cuivreux sur les dérivés diazoïques des amines primaires en présence d'acide sulfureux.

Description. — Dans le brevet n° 26139 du 19 novembre 1896. (Voir *Moniteur scientifique* 1897), les auteurs ont décrit un procédé de préparation d'acides sulfiniques consistant à faire réagir la poudre de cuivre sur les azoïques dérivés des amines primaires en présence d'acide sulfureux.

Si à la place de cuivre en poudre on emploie de l'oxyde cuivreux (Cu^2O), l'hydrate de sous-oxyde de cuivre, etc., on obtient le même résultat.

Exemple. — 47,5 parties du produit de condensation de tetraméthyldiamidobenzhydrol et d'α_1 naphtylamine α_3 sulfonique qui possède selon toute probabilité la constitution :

Az(CH³)² — H — C — AzH² — SO³H — Az(CH³)²

sont dissoutes dans 100 parties d'acide sulfurique à 60°B + 500 parties d'eau ; puis on diazote à la manière ordinaire avec 7 parties de nitrite. On introduit dans la solution 24 parties d'anhydride sulfureux puis 72 parties de sulfite rouge de cuivre à l'état de pâte, la température étant maintenue entre 0° et 5°.- Quand le dégagement d'azote a cessé l'acide sulfinique s'est précipité à l'état cristallin.

Manufacture de nouveaux colorants polyazoïques, par J. R. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. anglais, 20278. — 3 septembre 1897. — 13 août 1898.)

Objet du brevet. — Production de nouveaux produits intermédiaires diazoïques par combinaison du tétrazoïque de la formule

$$— Az = Az — P — Az = Az — R — Az = Az —$$

avec 1 molécule d'une métadiamine, de métaamidophénol résorcine, etc., et combinaison du produit intermédiaire avec une amine phénol, etc.

Description. — Dans cette formule P est une paradiamine telle que : benzidine, p-phénylènediamine p-diamidodiphénylamine, diamidostilbène, etc.,et R le reste d'une amine telle que l'α-naphtylamine, α_1 naphtylamine β_3 sulfonique, α_1 naphtylamine β_4 sulfonique, etc.

xemple. — 15 kilos de p-amidoacétanilide sont diazotés avec 7 kilos de nitrite puis combinés en solution alcaline avec 24 kilos de β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfonique. La matière colorante azoïque est séparée puis dissoute dans 500 litres d'eau bouillante et 150 kilos de soude caustique à 40°B. ; on fait bouillir pendant deux heures puis on refroidit, acidule avec 250 kilos d'HCl à 22 °/₀ auquel on mélange 500 kilos de glace et on diazote avec 14 kilos de nitrite. Le tétrazoïque ainsi formé est mélangé à une solution de 11 kilos de métaphénylènediamine la nouvelle matière colorante disazoïque se précipite elle peut ensuite être combinée à 24 kilos de β_1-α_4 amido-naphtol β_3-sulfonique dissous dans 500 litres d'eau et 80 kilos de carbonate de soude. Après un repos de quelques heures la température est amenée à 80°C. et la matière colorante filtrée et séchée ; elle teint le coton en bleu-noir foncé.

Sa constitution est probablement :

OH — OH

AzH² — (naphtalène, SO³H) — Az = Az — (benzène) — Az = Az — (naphtalène, SO³H) — Az = Az — (benzène, AzH²) — Az.H²

Manufacture de matières colorantes vertes et bleues solubles dans l'eau, par les Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/Main. — (Br. anglais, 21451. — 18 septembre 1897. — 13 août 1898.)

Objet du brevet. — Production de matières colorantes azoïques en faisant agir les diazodérivés des dialkylsafranines asymétriques sur la β-naphtylamine en proportions moléculaires.

Description. — En combinant la diazophénosafranine avec la β-naphtylamine, Bayer et Kegel (¹) on obtenu une matière colorante bleue insoluble dans l'eau.

La présente découverte consiste dans la préparation de colorants bleus à bleu-verts solubles à l'eau en combinant les diazoïques des dialkylsafranines asymétriques avec la β-naphtylamine.

Exemple. — 8 kilos de diéthylphénosafranine (obtenue par oxydation de 1 molécule de p-amidodiéthylaniline avec 2 molécules d'aniline) sont dissous dans 500 litres d'eau et diazotés avec 8 kilos de HCl à 33 °/₀ et 1,4 kil. de nitrite. La solution bleue du diazoïque est versée dans une solution de 2,8 kil. de β-naphtylamine dans 2,3 kil. de HCl 33 °/₀ et 250 litres d'eau. La matière colorante est précipitée par le sel, elle teint le coton mordancé ou non en bleu-vert.

Manufacture de colorants basiques dérivés des azo-safranines, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/Main. — (Br. anglais, 22242. — 28 septembre 1897. — 13 août 1898.)

Objet du brevet. — Combinaison des diazoïques des dialkylsafranines asymétriques avec l'α-naphtylamine. (Les exemples sont les mêmes que dans le brevet précédent, seulement on y remplace la β-naphtylamine par l'α-naphtylamine.

(1) *Moniteur scientifique*, 1886, page 984-5.

Manufacture de colorants noirs diazoïques, par L'AKHENGESELLSHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais, 24527. — 22 octobre 1897. — 13 août 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants disazoïques en combinant les acides mono ou disulfoniques de la p-amidodiphénylamine ou ses homologues avec l'α-naphtylamine, diazotant le produit intermédiaire et le combinant avec des acides mono ou disulfoniques de l'α ou du β-naphtol.

Description. — Dans la préparation de colorants diazoïques, contenant l'α-naphtylamine dans le centre de la molécule on a employé les acides amidosulfoniques de la benzine, comme par exemple l'acide sulfanilique, l'acide p-toluidinesulfonique, les acides naphtylamine sulfoniques (violet solide, bleu-noir B, noir naphtol, etc. (Voir Schulz et Julius, Tabellarische Uebersicht, troisième édition, p. 51 et suivantes).

Ensuite on s'est servi d'acides amidocarboxylés tels que l'acide amidosalicylique (Noir Diamant), l'acide nitroamidosalicylique, puis des acides amidophénolsulfoniques (Brevets allemands 45994 et 70612) ; mais les matières colorantes ainsi obtenues étant sans valeur, les brevets ont été abandonnés.

Les matières colorantes obtenues d'après le présent brevet en partant de la p-amidodiphénylamine sont remarquables par leur extraordinaire intensité.

Exemple. — 26,4 kil. de para-amidodiphénylaminesulfonique (Ber. d. D. chem Gessel. 24, 3798) sont diazotés avec 6,9 kil. de nitrite et la solution du diazoïque est mélangée à 14,3 kil. de α-naphtylamine dissous dans la quantité nécessaire d'HCl et la quantité équivalente d'acétate de soude. Après vingt-quatre heures la matière colorante azoïque se précipite en flocons bleus, son sel de sodium est soluble dans l'eau en orangé.

41,8 kil. du sel de sodium sont dissous dans l'eau et diazotés en ajoutant 6,9 kil. de nitrite et versant dans HCl.

Le dérivé diazoïque est versé dans une solution alcaline d'acide α_1-naphtalsufonique. Après trente-six heures la combinaison est complète, la matière colorante est précipitée ; elle teint la laine en noir-bleu.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes directes, par A. G. GREEN et A. R. WAHL, à Manchester. — (Br. anglais, 21399. — 17 septembre 1897. — 20 août 1898.)

Objet du brevet. — 1° Production de matières colorantes allant du jaune à l'orangé en réduisant l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique du brevet 5351 de 1897 (1) en solution alcaline.

2° Production de matières colorantes par condensation du même acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique avec les amines, diamines, amidophénols, etc., en solution alcaline.

3° Réduction de ces produits de condensation pour obtenir des matières colorantes plus rouges.

4° Conversion des produits de condensation contenant des groupes amidés libres en nouvelles matières colorantes allant de l'orangé au brun et noir par diazotation et combinaison avec les amines et les phénols soit sur la fibre soit en substance.

Description. — Les agents réducteurs modérés réagissant sur l'acide dinitrodiphénylethylènedisulfonique (acide dinitrostilbènedisulfonique) en solution alcaline donnent naissance à des matières colorantes dont la nuance va du jaune à l'orangé. Comme réducteurs on peut employer la poudre de zinc, l'hydrate de fer, le stannite de soude, le glucose, la glycérine, etc.

Quand l'acide dinitrostilbènedisulfonique est condensé avec les amines, diamines, amidophénols, etc., en présence d'alcalis il y a formation de matières colorantes teignant le coton sans mordant. Cette condensation s'opère dans la proportion de 1 molécule d'acide dinitrostilbène disulfonique pour 1 molécule d'amine ou de 1 molécule d'acide dinitrostilbènedisulfonique pour 2 molécules d'amine, dans certains cas les deux produits ont des propriétés très voisines et dans d'autres il y a une différence très marquée.

Les colorants obtenus par condensation avec une monamine ou ses acides sulfonés ne contiennent généralement pas de groupe amidé libre tandis que ceux dérivés des diamines, etc., sont diazotables et fournissent par diazotation et combinaison avec les amines ou les phénols des nuances variant du rouge au noir.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes directes, par A. G. GREEN et A. R. WAHL., à Manchester. — (Br. anglais, 21553. — 20 septembre 1897. — 20 août 1898.)

Objet du brevet. — Les revendications sont les mêmes que celles du brevet précédent, seulement à la place d'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique on emploie l'acide dinitrodiphénylethanedisulfonique (acide dinitrodibenzyldisulfonique) dont la préparation a été également décrite dans le brevet anglais 5351 de 1897.

Manufacture d'acide paranitrobenzaldéhyde orthosulfonique et de matières colorantes dérivées, par A. G. GREEN, A. R. WAHL et *The Clayton Aniline C. limited*, à Clayton-Manchester. — (Br. anglais, 21825. — 23 septembre 1897. — 20 août 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de paranitrobenzaldéhydeorthosulfonique par oxydation de l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique du brevet 5351 de 1897.

2° Préparation de matières colorantes de la série du triphénylméthane par condensation de la paranitrobenzaldéhydeorthosulfonique avec les amines primaires ou secondaires ou de leurs acides sulfoniques et oxydation subséquente.

3° Préparation de matières colorantes du groupe du pyrone par condensation de la paranitrobenzaldéhyde orthosulfonique avec les méta-amidophénols alkylés ou alphylés et deshydratation et oxydation subséquentes.

Description. — Dans le brevet 5351 de 1897 il a été montré que l'acide paranitrotoluolsulfonique est

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, page 76, brevets.

converti sous l'action des agents oxydants en solution alcaline successivement en acide dinitrodiphényl éthanedisulfonique

$$[1.\ 2.\ 4]\ AzO^2(SO^3H)C^6H^3.CH^2 - CH^2.C^6H^3(SO^3H)AzO^2\ [1.\ 2.\ 4]$$

et acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique :

$$[1.\ 2.\ 4]\ AzO^2(SO^3H)C^6H^3.CH = CH.C^6H^3(SO^3H)AzO^2\ [1.\ 2.\ 4]$$

En soumettant ce dernier à une oxydation plus avancée il y a formation d'acide paranitrobenzaldéhydeorthosulfonique d'après l'équation

$$\begin{matrix} CH - C^6H^3(SO^3H)AzO^2\ [1.\ 2.\ 4] \\ \| \\ CH - C^6H^3(SO^3H)AzO^2\ [1.\ 2.\ 4] \end{matrix} + O^2 = 2 \left\{ C^6H^3(CHO)\,(SO^3H)AzO^2\ [1.\ 2.\ 4]. \right.$$

Exemples. — Voir le brevet français correspondant. N° 275967 analysé dans le *Moniteur* 1898, p. 213, toutefois dans la préparation indiquée lire : dissoudre 20 kilos de dinitrodiphényléthylènedisulfonate de sodium dans au moins 250 litres d'eau chaude, au lieu de 26 litres.

Production de nouvelles matières colorantes dérivées de l'acide paranitrodibenzyldisulfonique, par J. R. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. anglais, 18990. — 17 août 1897. — 17 août 1898.)

Objet du brevet. — 1° Par condensation de l'acide dinitrodybenzyldisulfonique avec les amines, les amidophénols ou leurs dérivés ;

2° Par alkylation ou benzylation des colorants de la revendication I dérivés des amidophénols.

Description. — Les amines employées sont : l'o-m ou p-phénylènediamine, la benzidine, tolidine, dianisidine, diamidostilbène, o. m. p. amidophénol, déhydrothioparatoluidine, primuline, etc. (1).

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes et de produits intermédiaires, par la Société des Usines du Rhône, à Lyon. — (Br. anglais, 19783. — 27 août 1897. — 20 août 1898.)

Objet du brevet. — 1° Production de produits de condensation de l'aldéhyde phtalique avec les méta-amidophénols ou leurs dérivés alkylés en faisant réagir 1 molécule d'aldéhyde sur 1 molécule de m-amidophénol à basse température ;

2° Production de leucorhodamines par condensation de 1 molécule d'aldéhyde avec 2 molécules de m-amidophénol ou de ses dérivés alkylés à la température de 100-120° ;

3° Production de nouveaux produits de condensation en faisant réagir 1 molécule du produit obtenu en I avec 1 molécule d'un m-amidophénol ou de ses dérivés.

Description. — Les condensations avec l'acide phtalaldéhydique se font très aisément sans la présence d'agents condensateurs. La réaction peut être envisagée comme se passant en deux phases : A basse température l'aldéhyde réagit selon toute probabilité suivant sa forme tautomérique :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHOH \\ \quad \rangle O \\ CO \end{matrix} \right.$$

avec formation de phtalides jusqu'ici inconnus de formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH - C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ AzX^2 \end{matrix} \right. \\ \quad \rangle O \\ CO \end{matrix} \right.$$

A une plus haute température (100-120° C.) ces phtalides se combinent à une nouvelle molécule d'amidophénol pour donner les leucobases de rhodamines

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} \begin{matrix} H \\ | \\ C \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} AzX^2 \\ OH \end{matrix} \right. \\ C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} OH \\ AzX^2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \right. \\ COOH \end{matrix} \right.$$

Exemple. — 15 kilogrammes d'acide phtalaldéhydique et 16,5 kil. de diéthyl-amido-phénol sont dissous dans un solvant approprié à point d'ébullition peu élevé, par exemple l'éther, et chauffés pendant plusieurs heures. L'éther est ensuite distillé et le résidu cristallisé dans l'alcool. Pour obtenir le leucodérivé de la rhodamine le phtalide ainsi obtenu est ajouté à 20 kilogrammes de diéthyl-méta-amidophénol fondu ; le produit de la réaction est pulvérisé et lavé à l'alcool bouillant pour séparer l'excès de diéthylm-amido-phénol. La rhodamine s'obtient par oxydation en solution acétique soit par l'oxygène de l'air soit par le perchlorure de fer, etc.

Perfectionnement dans la production de couleurs, par E. S. Wilson et E. Stewart, à Londres. — (Br. anglais, 20410. — 6 septembre 1897. — 20 août 1898.)

Objet du brevet.—Traitement de l'huile de coton par un alcali et l'a-nitroso-diéthyl ou diméthylaniline.

Description. — L'huile brute est, par exemple, traitée par une solution faible d'alcali caustique ou carbonaté, puis l'huile est séparée. La solution aqueuse est chauffée avec une solution de nitroso-diméthyl ou diéthylaniline. Il se forme une nouvelle matière colorante qu'on sépare d'après les méthodes usuelles (2).

Manufacture d'acides naphtacétoldisulfoniques et de matières colorantes dérivées, par la Société pour l'industrie chimique de Bâle. — (Br. anglais, 12679. — 6 juin 1898. — 20 août 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de naphtacétol sulfoniques en chauffant les sels des amidonaphtoldisulfoniques avec de l'anhydride acétique et de l'acide acétique glacial et conversion des acides diacétamidonaphtoldisulfoniques en chauffant avec des acides ou des alcalis étendus ;

2° Préparation de matières colorantes pour laine en combinant ces acides en solution alcaline ou faiblement acide avec des diazoïques ;

(1) Comparer ce brevet aux brevets nos 21553 et 21399 analysés ci-dessus et aussi Brevet français 269466' *Moniteur scientifique*, 1898, brevets page 66. — (2) Voir les brevets anglais 9477 et 21498, analysés dans le *Moniteur scientifique* 1897, brevets p. 154, et 1898, brevets page 71.

3° Préparation de produits intermédiaires non diazotables en combinant 1 molécule d'un acide naphtacétoldisulfonique avec 1 molécule d'un dérivé tétrazoïque et transformant ces produits intermédiaires en matières colorantes pour coton en les combinant avec 1 molécule d'une monamine aromatique, d'une diamine, d'un phénol ou de leurs dérivés ;

4° Préparation de produits intermédiaires en combinant 1 molécule de tétrazo-diphényle, tétrazoditolyle, tétrazostilbène avec une molécule de 1.8.3.6. — 1.8.4.6. — 1.8.2.4. — 1.5.3.7-naphtacétoldisulfonique et transformant ces composés en matières colorantes violettes ou bleues pour coton en les combinant avec 1 molécule d'α ou β-naphol, α ou β-naphtylamine, paraxylidine, etc.

Description. — Le nom de naphtacétol a été donné à l'acétyl-amido-naphtol décrit par O. H. Witt et Dedichen dans les *Berichte* 29, p. 2947 (1).

Les auteurs ont préparé des dérivés acétylés d'acides amidonaphtoldisulfoniques ; ceux qui présentent le plus d'intérêt sont les dérivés acétylés des 1.8.3.6. — 1.8,2.4. — 1.8.4.6. — 1.5.3.7. amidonaphtoldisulfoniques tandis que ceux dérivés des acides 2.8.6. amidonaphtolsulfoniques et 2.8.3.6. amidonaphtoldisulfoniques n'ont qu'un intérêt secondaire.

Exemple I. — 5 parties de 1.8 3.6. amidonaphtoldisulfonate de sodium finement pulvérisé est mélangé avec 1,5 p. d'acétate de soude anhydre, 2,5 p. d'anhydride acétique et 2 parties d'acide acétique glacial. Le mélange est chauffé légèrement au bain d'huile jusqu'à ce qu'un échantillon dissout dans l'eau et traité par de l'acide et du nitrite de soude ne donne plus de coloration par addition de carbonate de soude.

Le produit ainsi obtenu est un mélange du sel de sodium, de naphtacétoldisulfonique et de diacétamidonaphtoldisulfonique, tandis que le premier se combine aisément aux diazoïques le second ne réagit pas. Le diacétamidonaphtol-disulfonique est transformé quantitativement en dérivé monoacétylé en le chauffant avec des acides ou des alcalis dilués. Par exemple, le produit de la réaction, après distillation de l'acide acétique est dissout dans l'eau et chauffé vers 80-90° avec une solution de carbonate de soude à 5 %. Le naphtacétoldisulfonique, par suite de sa grande solubilité, ne peut être isolé qu'avec difficulté, aussi est-il préférable d'utiliser sa solution.

Exemple II. — 0,93 kil. d'aniline sont convertis en diazobenzine par 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique, 2.3 kil. d'une solution de nitrite à 30 %, et la diazobenzine est introduite dans une solution contenant 3,7 kil. de naphtacétoldisulfonique maintenue alcaline par du carbonate de soude. La matière colorante est précipitée par du sel, elle teint la laine sur bain acide en rouge bleuâtre.

Manufacture de nouvelles matières colorantes de la classe des rhodamines, par la BADISCHE ANILIN ET SODA FABRIC, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Brevet anglais, 19994. — 31 août 1897. — 20 août 1898.)

Objet du brevet. — Condensation de 1 molécule de benzaldéhyde ou un produit de substitution avec 2 molécules de benzyl-alkyl-métaamidophénol, déshydratation et oxydation du produit de condensation.

Production de dérivés sulfonés en condensant 1 molécule d'aldéhyde avec 2 molécules de benzyl-alkyl-métaamidophénolsulfonique ou bien avec 1 molécule du dit acide sulfonique et 1 molécule de benzyl-alkyl-métaamidophénol non sulfoné, puis traitant par un déshydratant et un oxydant.

Description. — On a déjà décrit des rhodamines obtenues en condensant l'orthosulfobenzaldéhyde avec des alkylmétaamidophénols (2). Plus récemment les rhodamines obtenues par condensation d'anhydride phtalique avec les benzyl-métaamidophénols ont été converties par sulfonation en colorants acides très précieux.

La présente invention est relative à la préparation d'acides sulfoniques des rhodamines benzylées dans lesquels au moins un groupe sulfonique se trouve dans le noyau benzyle.

Ces produits s'obtiennent par la suite des réactions suivantes :

1° Condensation de benzaldéhyde ou de dérivés de substitution avec un métaamidophénol benzylé ;

2° Traitement par un agent déshydratant ;

3° Oxydation ;

4° Sulfonation.

La première réaction s'opère en solution alcoolique ou aqueuse en présence d'un acide minéral, la seconde, en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré vers 140-150° C. Il y a élimination d'eau et formation du noyau pyronique.

La sulfonation peut se faire soit avant soit après oxydation, laquelle est effectuée par du chlorure ferrique.

Exemple : 53 parties de benzaldéhyde sont dissoutes avec 230 parties d'éthylbenzylmétaamidophénol dans environ 1 000 parties d'acide sulfurique dilué à 10 %, et le mélange chauffé pendant douze heures.

Par refroidissement, le produit de condensation cristallise, il est converti en dérivé sulfoné du pyrone en chauffant avec trois fois son poids d'acide sulfurique ordinaire pendant une heure et demie, vers 130° C. La masse est versée sur de la glace, filtrée et pressée ; le précipité est dissout dans 400 parties d'eau, et la quantité nécessaire de carbonate de soude, la solution déjà fortement colorée est oxydée à la température du bain-marie avec une solution de chlorure de fer à 10 % contenant 5 parties de chlorure ferrique et environ 10 parties d'acide chlorhydrique.

La matière colorante qui se sépare est dissoute dans du carbonate de soude, filtrée et précipitée par du sel. C'est une poudre brune soluble dans l'eau en grenat avec fluorescence jaune, elle teint la laine et la soie en rouge-bleuâtre solide aux acides et aux alcalis.

Production de matières colorantes, par IVAN LEVINSTEIN et LEVINSTEIN LTD, à Manchester. — (Br. anglais, 19904. — 30 août 1897. — 27 août 1898.)

Objet du brevet. — Oxydation de l'acide dinitrostilbènedisulfonique du brevet 18376 du 7 août 1897, au moyen de permanganate de potasse. Il y a production de paranitroorthosulfobenzaldéhyde, laquelle est condensée avec des amines pour donner des colorants du triphénylméthane solides aux alcalis.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets page 68.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets page 15 et aussi le brevet allemand 90487.

Remarque. — Ce brevet est identique au brevet anglais n° 21825 (1), lequel traite aussi de l'oxydation de l'acide dinitrostilbènedisulfonique. Mais tandis que le brevet Levinstein pour la préparation de l'acide dinitrostilbènedisulfonique est anticipé par le brevet Green, Wahl et la Clayton Aniline Cie, n° 5351 du 27 février 1897 (2), le brevet Green et Wahl pour la préparation de l'aldéhyde n° 21825, du 23 septembre 1897, est anticipé par le présent brevet Levinstein qui est du 30 août de la même année.

Préparation d'une matière colorante jaune contenant du soufre, par Alwin Goldberg, Wilhelm Sieperman et Hugo Flemming. — (Br. anglais, 16199. — 25 juillet 1898. — 27 août 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant jaune en faisant réagir le chlore ou le brome sur des sulfocyanates dans la proportion de 1 atome d'halogène pour 1 molécule de CAzS. On peut aussi remplacer les éléments halogènes par l'anhydride sulfurique.

Exemple. — 8 kilogrammes de sulfocyanate de sodium sont chauffés dans un tambour rotatif contenant des boulets métalliques vers 160-180°, on fait passer 3,5 kil. de chlore sec. Il se forme une poudre rouge qui est lavée à l'eau et le résidu chauffé avec 5 kilogrammes de soude caustique et 50-100 litres d'eau vers 60°, le résidu est lavé avec une solution de soude à 1 ou 2 $^0/_0$. Il reste le sel de sodium d'une matière colorante jaune.

Obtention de nouvelles matières colorantes pour mordants, par Charles Eugène Gassmann, à Mulhouse. — (Br. anglais, 24644. — 25 octobre 1897. — 27 août 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de nouvelles matières colorantes pour mordants par la combinaison des homologues de la paranitraniline avec l'acide ortho-α-naphtoïque, les acides résorcyliques contenant le groupe carboxyle en ortho par rapport à un hydroxyle, l'acide β-oxynaphtoïque PF 216° ou l'acide pyrogallique.

Description. — Les para-nitroamines qui contiennent un groupe CH^3 en ortho par rapport à AzH^2, fournissent par combinaison de leur dérivé azoïque avec les acides ortho-oxycarboxyliques, tels que les acides gallique, pyrogallique, les acides oxynaphtoïques, etc., des matières colorantes se fixant sur mordants et dont la nuance varie du jaune-orange au rouge. Ces matières colorantes peuvent aussi être solubilisées.

CH^3 — AzH^2 — AzO^2 (a) OH — COOH (b) CH^3 — AzH^2 — AzO^2 — CH^3 (c)

La diazo nitro-orthotoluidine (a) avait déjà été combinée avec différents dérivés phénoliques. Si elle est combinée à l'acide α-oxynaphtoïque de constitution (b) on obtient une matière colorante orangée très belle. D'une façon analogue, l'homologue supérieur, la nitro-paraxylidine (c) donne un orange.

Il s'en suit que l'introduction d'un groupe CH^3 en ortho de AzH^2 donne des nuances plus jaunes que les simples nitramines comme la paranitraniline, par exemple.

Préparation de colorants dérivés des amidophénols, par Leopold Cassella et Cie, à Frankfort s/M. — (Br. anglais, 24938. — 27 octobre 1897. — 27 août 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants par l'action du chlorure de soufre sur les amidophénols.

Description. — Le chlorure de soufre en réagissant sur les amidophénols ou leurs dérivés donne naissance à des nouveaux colorants bleu-noir qui se distinguent de ceux obtenus par l'action du soufre et des alcalis sur les amidophénols en ce qu'ils sont basiques et se dissolvent dans les acides et se laissent sulfoner.

Exemple — 50 parties de para-amidophénol sont chauffées vers 70° avec 150 parties de chlorure de soufre. Après cinq heures la température est élevée à 190-200° C. Pour enlever l'excès de p-amidophénol la masse est pulvérisée et bouillie avec de l'eau dans laquelle le colorant est insoluble ; le sel de sodium est soluble et teint le coton non mordancé en bleu-noir.

Remarque.— C'est probablement ce colorant qui se trouve sur le marché sous le nom de Noir Immedial.

Perfectionnements dans la manufacture de dérivés de la naphtaline, par l'Actien Gesellshaft fur anilin-fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais, 26673. — 15 novembre 1897. — 27 août 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés de l'α-naphtoquinone en traitant les dérivés de la β-naphtoquinone par l'acide sulfurique.

Description. — Une méthode pour transformer les dérivés des β-naphtoquinones en α-naphtoquinones a été décrite par Böniger (3). Elle repose sur la réaction des amines primaires sur les β-naphtoquinones et la décomposition des dérivés anilidés par les acides dilués en β-oxy-naphtoquinones.

Le nouveau procédé est plus simple : il repose sur ce que les β-naphtoquinones sont transformées en naphtoquinones sous l'influence d'acide sulfurique concentré.

Il a l'avantage de pouvoir combiner la transformation à une sulfonation ou à une nitration.

Exemple. — 28 kilogrammes du sel de sodium de l'acide β-naphtoquinone monosulfonique sont introduits à la température de 5-10° C. dans 120 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B.

Sa température est ensuite élevée à 25°C. et maintenue pendant 8 à 10 heures. On verse ensuite sur de la glace, la β-oxy-naphtoquinone se sépare. On filtre, et pour la purifier on la dissout dans de la soude caustique et précipite par HCl.

En employant de l'acide sulfurique fumant on obtient l'acide sulfonique qui possède sans doute la constitution :

O — OH — SO^3H — O

(1) Voir *Moniteur scientifique*. — (2) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, page 76.
(3) *Berichte*, **27**, page 26.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

BREVETS DIVERS

Procédé électro-capillaire pour imprégner ou colorer des substances poreuses et notamment le bois, Albert Louis Camille Rodon et Louis Albert Bretonneau, à Paris. — (Br. allemand, 96772, du 7 mars 1897.)

Les plateaux de bois à traiter sont munis à leurs extrémités de plaques feutrées recouvertes d'une plaque ou calotte en plomb. La pièce étant disposée verticalement, la plaque de plomb inférieure est mise en communication avec le positif, la plaque supérieure avec le négatif d'une source électrique. La pièce plonge par sa partie inférieure dans un bain contenant les substances antiseptiques, colorantes ou autres dont on veut l'imprégner et qui pénètrent dans la fibre par électro-capillarité.

Masse cornée artificielle à base de caséine, P. H. Hansen, à Copenhague. — (Br. danois, 1507, du 3 avril 1897.) (Chem. Ztg.)

On ajoute à du lait écrémé de petites proportions de soude ou de potasse, sépare la caséine coagulée et l'abandonne pendant un à trois jours à la fermentation spontanée. On presse le produit et le sèche à une température de 60° environ.

A 70 parties de cette caséine, on ajoute 28 parties de cendres d'os, de gypse, de kaolin ou de graphite et 2 parties de stéarine, paraffine, cire ou autre substance analogue, une matière colorante en proportions convenables.

Le tout est mélangé en une bouillie (avec de l'eau ?) chauffé vers 90° et moulé dans des formes sous une pression de 15 atmosphères par pouce carré. Au sortir des formes, on applique à la brosse, à la surface des pains, de la magnésie calcinée, immerge durant deux jours sous l'eau et, finalement, laisse sécher à la température ordinaire.

MÉTALLURGIE, MÉTAUX

Procédé de réduction de la blende plombifère et d'autres minerais contenant du plomb. H. R. Angel, à Londres. — (Br. anglais, 1034, du 14 janvier 1897.)

Le minerai, par exemple la blende zincique plombifère, est grillé puis mélangé à un sulfate ou bisulfate alcalin. On fond le mélange à haute température sur la sole d'un four à gaz à flamme réductrice. Le zinc est volatilisé tandis que le plomb déplacé reste et retient les métaux précieux.

Extraction de l'or de ses minerais. C. Wichmann, à Londres. — (Br. anglais, 1778, du 22 janvier 1897.)

Le minerai aurifère est bocardé et séché pour passer à la bluterie ; les toiles des tamis employés doivent avoir de vingt à trente mailles par pouce carré. Le refus de ce tamisage est bocardé à nouveau ; la partie tamisée est seule divisée dans une autre bluterie en trois parts : une partie grossière que l'on traite par amalgamation ; une partie moyenne qu'on extrait au cyanure ; enfin, une poussière fine que l'on met en bouillie dans un tambour tournant avec un solvant approprié. Le métal précieux est extrait de l'amalgame ou des liqueurs obtenues par les procédés habituels.

Procédé de préparation de sulfure d'aluminium. H. S. Blackmore, à Mount-Vernon (N. Y.), transféré à « Pure aluminium and chemical Cie of West Virginia ». — (Br. américain, 605812, du 14 juin 1898 (*Chem. Ztg.*).

Lorsqu'on soumet l'alumine, en dissolution ignée dans un fondant convenable, à l'action des vapeurs de sulfure de carbone, elle se transforme totalement en sulfure d'aluminium. Le fondant le plus approprié se compose d'un mélange de cryolithe et de fluorure de potassium. Le brevet décrit les appareils employés pour cette fabrication.

Procédé d'extraction de l'or ou d'autres métaux de leurs minerais. F. W. Streadfield, à Londres. — (Br. anglais, 3303, du 8 février 1898.)

L'auteur emploie, comme solvant, un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique ou bromhydrique, obtenu par addition d'un nitrate halogéné.

Perfectionnement au traitement des minerais de plomb ou de de zinc plombifère. S. Ganelin et J. Block, à Philadelphie. — (Br. anglais, n° 4179, du 16 février 1897.)

Le minerai, finement pulvérisé, est mélangé avec un chlorure capable de former, avec les chlorures de plomb et d'argent, un sel double soluble. Tels sont, par exemple, les chlorures de calcium, de magnésium ou d'ammonium.

Eventuellement, on dilue le mélange avec une substance inerte comme la poudre de ponce, le poussier de charbon. Le mélange est exposé maintenant à froid à l'action du gaz chlorhydrique, on traite par de l'acide concentré. On laisse en contact, pour la galène par exemple, mélangée à son poids de chlorure de calcium sec, pendant deux à trois jours. On étale ensuite la masse à l'air où elle perd encore de l'hydrogène sulfuré en même temps que l'excès d'acide chlorhydrique.

En reprenant par l'eau froide, on extrait les chlorures solubles. La majeure partie du chlorure de plomb reste dans le résidu ; on le dissout en faisant bouillir celui-ci avec une solution concentrée de chlorure de magnésium, de calcium ou d'ammonium. On filtre à chaud et recueille le chlorure de plomb séparé par refroidissement.

Si l'on a affaire à un minerai riche en zinc, on emploiera, de préférence, le chlorure d'ammonium comme véhicule d'extraction.

Les métaux zinc, plomb, argent sont faciles à isoler des liqueurs chlorures par les procédés connus et, notamment, par l'action de l'hydrogène sulfuré. On emploie, à cette fin, le gaz dégagé durant la chloruration du minerai.

Procédé de traitement de minerais complexes. J. Armstrong, à Londres. — (Br. américain, n° 607817, du 28 juillet 1878 (*Ch. Ztg.*).

Les minerais sulfurés très réfractaires, difficiles à griller, sont traités de la manière suivante : on les pulvérise finement et mélange avec un carbonate alcalin et du charbon ou un autre agent de réduction et un peu de chaux qui facilite la scorification. On chauffe le tout à l'abri de l'air dans un four à flamme réductrice. Le métal alcalin naissant qui résulte de la réduction du carbonate s'empare du soufre combiné au métal lourd et met celui-ci en liberté. La température doit être maintenue un peu au-dessous de celle qui serait nécessaire pour dégager le métal alcalin du mélange de charbon de chaux et de carbonate.

La scorie formée donne, par lixiviation, du sulfure alcalin qu'on transforme en carbonate pour de nouvelles réductions.

Procédé de préparation d'oxyde de fer magnétique. R. H. Peak, à Orlando (Etats-Unis). — (Br. américain, n° 607875, du 26 juillet 1898.)

L'oxyde de fer ordinaire se métamorphose en oxyde magnétique lorsqu'on le maintient pendant quelques heures à une température voisine de sa température de fusion. Il faut opérer à l'abri de l'air et il est avantageux de maintenir la charge d'oxyde, finement pulvérisé, en mouvement durant le chauffage.

Procédé pour durcir l'aluminium. V. Coppée et E. Kemplen, à Paris. — (Br. anglais, n° 6991, du 17 mars 1897.)

On communique à l'aluminium une grande résistance aux efforts mécaniques en le fondant dans un creuset avec du tungstène métallique ou du minerai de tungstène et du borax. On agite le métal durant la fonte et le coule aussitôt en formes.

Voir le brevet français Coppée et Grubben-Guibert, 1897, p. 100.

Procédé de soudure pour l'aluminium. V. Coppée et A. E. Kemplen, à Paris. — (Br. anglais, n° 6993, du 17 mars 1897.)

On emploie comme soudure un alliage de 50 parties de zinc et 10 parties d'étain ou de bismuth. On lamine, recouvre électrotytiquement d'argent ou de nickel et martèle en feuilles minces. Les extrémités d'aluminium à souder sont assez fortement chauffées pour amener à fusion les lamelles d'alliage interposées.

Procédé de préparation de plomb métallique et de blanc de plomb au moyen de galène. Miss Alice Macdonald, à Londres. — (Br. allemand, n° 97288, du 8 novembre 1896.)

Dans un bain ou à la surface d'un bain de galène fondue, on dirige un courant d'air comme il est indiqué dans le brevet allemand, 80600. Les vapeurs blanches qui se dégagent sont soumises successivement ou simultanément à l'action d'un courant d'air et de vapeur d'eau. Les fumées plombiques se résolvent en un oxysulfure basique de couleur blanche. Du plomb métallique reste dans la cornue ou sur la tôle du four.

Procédé pour recouvrir galvaniquement l'aluminium avec d'autres métaux. Ernest Quintaine, Clément Lepsch et Gaston Weil, à Paris. — (Br. allemand, n° 97580, du 15 mai 1897.)

Le perfectionnement réalisé par les auteurs consiste dans l'addition aux bains galvaniques habituels pour la métallisation de l'aluminium de composés de la classe des hydrates de carbone, saccharose, sucre inverti, glucose, maltose, lactose.

ÉLECTROTECHNIQUE

Procédé de préparation électrolytique d'enduits conducteurs de carbone ou de corps carbonés. Alfred Coehn, à Gœttingen. — (Br. allemand, 98008, du 13 mars 1796.)

Si l'on électrolyse des liqueurs dégageant de l'oxygène au pôle positif en employant comme anode une plaque de charbon, celui-ci est attaqué. Il entre en dissolution et se dépose sur la cathode. On peut se servir de ce procédé pour recouvrir les métaux d'une couche résistante aux agents atmosphériques, pour produire des effets décoratifs, etc.

L'électrolyte est simplement de l'eau plus ou moins chargée d'acide sulfurique. La tension aux deux bornes, la densité du courant, la température du bain peuvent varier dans des limites assez étendues avec la concentration de l'acide.

Masse isolante et masse conductrice préparées au moyen de goudron, d'asphalte et autres substances analogues. Albert Lessing, à Nuremberg. — (Br. allemand, 98278, du 25 novembre 1896.)

Le goudron, asphalte, bitume, ou autre corps du même genre est dissout dans un solvant convenable comme la benzine, les éthers de pétrole, etc. On sépare, par filtrage, les matières en suspension, en général, bonnes conductrices, tandis que la partie dissoute abandonne, après évaporation du solvant, une masse isolante.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de traitement des algues pour l'extraction de l'iode. A. James, à Bréhat, Côtes-du-Nord, France. — (Br. anglais, n° 422, du 6 janvier 1897.)

Les algues, varechs et autres plantes marines sont traitées, à l'état humide ou sec, par des solvants capables d'en extraire les composés isolés tout en laissant intact le tissu végétal. Les plantes épuisées peuvent servir comme engrais ou amendements.

On commence par baigner les algues dans l'eau de mer débarrassée de magnésie et rendue légèrement alcaline par addition d'eau de chaux. Après une macération de quelques heures, on sépare la première eau qu'on remplace par une seconde et une troisième. Les deux dernières eaux sont réunies pour servir de premier bain pour une nouvelle charge de varech.

La liqueur filtrée est additionnée d'acide sulfurique ou chlorhydrique et l'on en déplace l'iode par un agent convenable comme l'acide nitreux, le persulfate d'ammonium, un sel ferrique, etc.

On reprend l'iode mis en liberté par le pétrole et l'on extrait le métalloïde de ce solvant par battage avec une liqueur alcaline caustique. Si l'on emploie, à cet effet, des lessives de soude ou de potasse suffisamment pures, il suffit de concentrer pour amener à cristallisation le mélange d'iodure et d'iodate.

L'iode est déplacé de ce mélange par le bichromate en solution chlorhydrique.

Perfectionnement à la préparation des alcalis caustiques. P. J. Worsley et « United alkali Company Ltd. Liverpool ». — (Br. anglais, 591, du 8 janvier 1897).

Modification au procédé de Lœwig pour la caustification des carbonates alcalins par transformation en ferrite. Le perfectionnement consiste à faire agir l'oxyde de fer sur le carbonate en fusion dans un four disposé de telle manière que le mélange puisse être constamment remué durant la chauffe.

Procédé pour la préparation de blanc de plomb. J. S. Mac Arthur, à Glasgow. — (Privilège autrichien, du 19 mars 1898 (*Chem. Ztg.*).

Au lieu de l'acide acétique ou de l'acétate neutre de plomb, communément employé pour dissoudre l'oxyde de plomb dans le but de transformation en céruse, l'auteur emploie un tartrate alcalin, tartrate de sodium ou de potassium, ou tartrate potassico-sodique (sel de seignette). On opère à une température voisine de l'ébullition et lorsque la liqueur est à peu près saturée d'oxyde de plomb, on décante, ajoute de l'ammoniaque et traite par le gaz carbonique.

Procédé de préparation de carbonate de baryum avec le sulfate de baryte naturel. J. S. Lévi et Cie, à Turin. — (Br. anglais, 1248, du 16 janvier 1898).

Les réactions sur lesquelles s'appuie ce procédé sont connues de longue date. L'auteur réduit le sulfate de baryte naturel, spath pesant en sulfure au moyen du charbon à la chaleur rouge. Au lieu de charbon on peut employer tout autre réducteur approprié, solide, liquide ou gazeux. Il reprend le flux obtenu par l'eau chaude et amène à cristallisation. Par double décomposition entre le sulfure barytique et le sel de soude, il obtient du carbonate de baryum et une lessive de sulfure de sodium. On lave le précipité par décantation et évapore les liqueurs mères à siccité.

Procédé de préparation d'acide chlorhydrique pur, J. R. Wylde et J. W. Kynaston. — (Br. américain, n° 605369 du 7 juin 1898) (cédé à la « United Alkali Company Ltd, Liverpool, *Chem. Ztg*).

Les gaz qui s'échappent des fours où l'on fait agir l'acide sulfurique ordinaire (arsenical) sur le sel marin, ou les gaz contenant de l'acide chlorhydrique produits par une réaction quelconque sont d'abord refroidis. Ils sont mélangés avec une petite quantité de chlore et traversent une première tour à coke sec où ils abandonnent tout leur arsenic. Ils pénètrent ensuite dans la tour à condensation.

Procédé de préparation de nitrate d'ammonium avec production concomitante de soude caustique, K. R. Johnson, à Stubbsund (Suède). — (Br. suédois, n° 8944 du 5 juin 1897 (*ibid*).

On traite une solution de phosphate acide de calcium par du sulfate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Après séparation du gypse, on a une solution de phosphate d'ammonium. Celle-ci est additionnée de nitrate de sodium et fournit par cristallisation du nitrate d'ammonium qu'on purifie par un traitement à l'ammoniaque, à l'alcool (?), et finalement par de la chaux ou du nitrate de calcium. Les liqueurs mères contiennent comme produit principal un phosphate double ammoniaco-sodique (sel de phosphore), en les faisant bouillir avec un lait de chaux on en déplace l'ammoniaque qui se dégage et la soude caustique qu'on sépare par décantation ou filtrage d'avec le phosphate tricalcique. Ce dernier traité par l'acide sulfurique régénère le phosphate acide.

Procédé de préparation de corindon artificiel, fondu ou fritté, G. Dœllner, à Rixdorf, près Berlin. — (Br. allemand, 97408, du 28 février 1897.)

L'auteur fait agir l'aluminium métallique sur une substance oxygénée, un oxyde métallique, comme l'oxyde de chrôme, l'acide borique, etc. La réaction étant endothermique, il suffit de la déterminer sur un point de la masse pour qu'elle se propage de proche en proche dans toute la substance. Suivant les cas, l'alumine produite est fondue par la chaleur dégagée ou simplement frittée ainsi que le produit de réduction de la combinaison oxygénée. On obtient de la sorte des masses très dures dont on forme des meules, des papiers ou toiles à polir, etc.

Procédé de préparation d'acide oxalique, G. F. Zacher, à Hambourg. — (Br. anglais, n° 2308, du 28 janvier 1897.)

La sciure de bois ou toute autre matière première contenant de la cellulose est d'abord séchée à l'air libre et finalement chauffée vers 70° C. dans le vide. On envoie dans l'appareil la lessive alcaline concentrée et chaude et chauffe peu à peu jusqu'à atteindre finalement une température voisine de 180° C. On contrôle les progrès de l'opération par des prélèvements dans la masse à laquelle on ajoute vers la fin de la cuite une substance oxydante comme le peroxyde de sodium ou dans laquelle on fait passer un peu d'air tout en maintenant le vide relatif.

Le produit est repris par l'eau et traité par la chaux. On obtient un oxalate brut presque blanc et une lessive alcaline qu'on caustifie pour servir à nouveau.

L'acide oxalique déplacé par l'acide sulfurique en sel de calcium est commercialement pur après une seule cristallisation.

Procédé de préparation de cyanures, H. S. Blackmore, à Mount Vernon (N. Y.). — (Br. américain, n° 605694, du 14 juin 1898.)

Dans un mélange fondu de sulfure alcalin et de carbure métallique, de préférence de carbure de fer,

on comprime de l'azote. Le sulfure se transforme en cyanure correspondant, plus ou moins mélangé de sulfocyanure et de ferrocyanure suivant les proportions de la charge et les conditions de la réaction.

Perfectionnement à la préparation des alcalis caustiques, T. Ryan, A. Dyson et « United Alkaly Company Ltd », Liverpool. — (Br. anglais, n° 4227, du 16 février 1897.)

La description succincte de ce procédé ne permet pas de le différencier de celui du brevet de P. J. Worsley et de la même Compagnie, que nous avons signalé plus haut (br. anglais 591 du 8 janvier 1897). On chauffe dans un four Mactear ou autre analogue un mélange de carbonate alcalin et d'oxyde de fer et on y incorpore continuellement par agitation une solution de carbonate alcalin. Lorsque les proportions voulues de réactifs se trouvent en présence, on chauffe plus fort pour former le ferrite avec dégagement d'acide carbonique, soit dans le même four soit dans un second appareil.

Cette patente, indiquée comme un *perfectionnement* au procédé au ferrite connu et breveté dès 1882, n'est vraisemblablement qu'un *prolongement* au brevet de 1882 (n° 4364) arrivé à expiration.

Procédé de préparation de nitrate d'ammonium et d'alcali caustique, W. Garrouvay, à Glasgow. — (Br. anglais, n° 7066, du 18 mars 1897.)

On chauffe dans un four convenable un mélange de nitrate de sodium ou de potassium avec du sable ou avec de la poudre de verre, en dirigeant à travers la masse chaude de l'air et de la vapeur d'eau surchauffés. Les gaz nitreux qui s'échappent traversent des appareils de condensation où se dépose de l'acide nitrique. Ils passent ensuite dans une première colonne où ils rencontrent de l'ammoniaque, puis dans une série d'autres colonnes où se dépose encore du nitrate d'ammonium. Ils pénètrent enfin dans une tour de Glover où l'excès d'ammoniaque entraîné est retenu à l'état de sulfate.

Le produit fixe de la calcination est dissout au moyen d'eau ou de vapeur et la lessive de silicate alcalin obtenue, traitée par de la chaux, fournit de l'alcali caustique et du silicate de calcium.

Le brevet décrit diverses dispositions d'appareils pour l'application de ce procédé.

Procédé de séparation de la thorine d'avec les autres terres rares, Bohuslav Brauner, à Prague. — (Br. allemand, n° 97689, du 31 juillet 1897.)

On met à digérer l'oxalate de thorium brut avec une solution d'oxalate d'ammonium dans la proportion de 1 molécule du premier pour 4 molécules de sel ammoniacal. On filtre et réduit la liqueur qu'on additionne à froid d'un excès d'acide nitrique concentré. Il se sépare de l'oxalate de thorium colloïdal qui, lorsqu'on chauffe doucement la liqueur, devient cristallin. On recueille sur un filtre à vide, lave à l'eau aiguisée d'acide nitrique ou oxalique. Le produit est chimiquement pur.

Procédé de préparation de nitrite alcalin au moyen du nitrate et d'oxyde ferreux, Chemische Fabrik Grunau, Landshoff et Meyer, à Grunau, près Berlin. — (Br. allemand, 97718, du 12 juin 1897).

On chauffe dans un appareil convenable :

Nitrate de sodium	1 850 kilogrammes
Oxyde ferreux.	2 500 »

La réaction donne de l'oxyde salin, en vertu de l'équation :

$$NaAz\,O^3 + 3FeO = Fe^3O^4 + NaAzO^2.$$

L'avantage du procédé est de fournir, à côté de l'oxyde de fer, facile à séparer, une solution de nitrite presque pur.

Préparation de cyanures au moyen des sulfocyanures, « The United Alcali Company Ltd », Liverpool. — (Br. allemand, 97896, 17 décembre 1895.)

Dans une marmite à agitateur contenant une certaine quantité d'eau chaude ou d'eau-mère chauffée d'une précédente opération, on fait arriver, par filets séparés, une solution à 20-30 % de sulfocyanure et un excès d'acide nitrique. Le soufre du sulfocyanure s'oxyde totalement en donnant de l'acide sulfurique, tandis que de l'acide cyanhydrique se dégage mélangé à des acides nitrique et hyponitrique. On retient ceux-ci dans des appareils laveurs à eau chaude et absorbe l'acide cyanhydrique au moyen d'eau bien refroidie.

CÉRAMIQUE. — VERRE. — ÉMAUX. — COULEURS MINÉRALES

Procédé de production d'étiquettes émaillées sur flacons ou autres objets en verre, Ernest Buffet et Paul Henry, à Paris. — (Br. allemand, 97017, du 10 mars 1897.)

La forme où doit être soufflé le flacon reçoit dans un encadrement disposé à cet effet une couche d'émail en poudre qui fond au contact du verre plastique. Après refroidissement, on fixe sur ce fond l'étiquette à reproduire et l'on réchauffe la pièce dans le four à recuire.

CHAUX. — CIMENT. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de fabrication de ciments au moyen des scories de hauts-fourneaux, Société métallurgique de Champigneulles et Neuves-Maisons, à Pont-Saint-Vincent (Meurthe-et-Moselle). — Br. anglais, n°s 1795 et 1881, des 22 et 23 janvier 1897.)

On refroidit aussi rapidement que possible les scories de hauts-fourneaux ou autres scories analogues contenant plus de 1,5 % d'oxyde de fer. La scorie grenue obtenue est mélangée dans un broyeur à mortiers avec une proportion convenable de chaux éteinte et la masse est disposée sur une certaine épaisseur sur un sol dallé jusqu'à ce qu'elle soit assez dure pour être concassée en fragments de grosseur convenable. On cuit ces pierres au rouge dans un four continu et passe le produit calciné au moulin. Le ciment ainsi obtenu est rapide. On peut, en y mélangeant au moulin une certaine dose de scorie ou de chaux, modifier ses conditions de prise.

Perfectionnement à la fabrication du ciment de scories, C. J. Curtin, à Newark (N. J.), Etats-Unis. — (Br. américain, n° 606278, du 28 juin 1898) (*Chem. Ztg.*).

La scorie fondue est reçue sur un lit calcaire préparé en arrosant de la chaux vive avec 3 °/₀ d'acide chlorhydrique (?) et éteignant avec 20 °/₀ d'eau. La masse est séchée ou légèrement recuite et pulvérisée. Ce procédé vise sans doute à introduire dans la composition du ciment une petite proportion de chlorure de calcium. Il serait plus économique d'y ajouter en nature ce sel, déjà employé d'ailleurs pour cet usage ; mais alors que vaudrait le brevet ?

Préparation d'un ciment pour boucher les soufflures ou poches et les fissures des constructions métalliques, Chemische Fabrik Zimmer et Gottstein, à Eidelstedt-Hambourg. — (Br. allemand, 98071, du 4 mars 1897.)

Le goudron du gaz à l'huile est chauffé pour éliminer les portions volatiles. Le brai qui reste est mélangé à une proportion convenable de ciment. Cette composition s'emploie à chaud.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Régénération de l'oxyde de plomb des boues de saturation du saccharate, Georg Kassner, à Munster. — (Br. allemand, 97481, du 19 décembre 1896.)

Lorsqu'on régénère par calcination l'oxyde de plomb des boues de saturation du saccharate de plomb, l'excès de substance organique réduit une forte proportion du métal qui se rassemble et se réoxyde ensuite difficilement.

Nous trouvons avantage à mélanger à ces boues une certaine quantité d'oxyde de plomb, de minium ou de carbonate de plomb, en un mot d'un sel oxygéné donnant de la litharge par calcination. Cette addition sèche les boues qui peuvent être aussitôt formées en briquettes. En calcinant celles-ci dans un courant d'air, en raison de la plus grande proportion d'oxygène disponible, le métal réduit par la combustion des matières organiques se réoxyde facilement, sans déformation de la briquette.

Procédé pour séparer les sucres par filtration sous forme de saccharates. Georg Kassner, à Munster. — Addition au brevet n° 94127. — (Br. allemand, 97171, du 17 octobre 1895.)

On dilue de l'oxyde ou de l'hydroxyde de plomb, pour augmenter sa surface active avec un corps indifférent comme la magnésie (?) de la fibre de cellulose, de la craie, voire même avec du saccharate de plomb. Le mélange est disposé dans les plateaux d'un appareil à filtrer à travers lequel on fait circuler le jus sucré. Celui-ci abandonne à l'oxyde de plomb l'équivalent de sucre à l'état de saccharate et aussi longtemps que le réactif est en excès, la liqueur sort de l'appareil à peu près désucrée en totalité.

On sépare par lévigation le saccharate d'avec le support inerte qui est employé à de nouvelles opérations.

Un second brevet du même auteur n° 97172 du 14 novembre 1895, indique une autre manière d'appliquer l'oxyde de plomb comme absorbant du sucre. On empâte un mélange de saccharate, d'oxyde de plomb et d'eau ou de mélasse pour façonner avec le mastic obtenu des rubans, fils, plaquettes, cylindres creux ou tous autres états de fragmentation à grande surface. Ces fragments sont séchés à l'air et mis en contact avec la liqueur à désucrer jusqu'à épuisement.

ALCOOL. — ÉTHER. — VINAIGRE

Procédé de purification de l'alcool. Louis Maiche, à Paris. — (Br. américain, n° 604996, du 31 mai 1898 (*Chem. Ztg.*)

L'alcool brut est dilué avec plusieurs fois son volume d'eau. L'esprit étendu est fractionné à basse température dans le vide, rectifié ensuite et concentré dans un appareil ordinaire.

Procédé de préparation d'une solution fermentescible [au moyen des drèches de brasserie, pulpes de distilleries ou autres résidus d'enveloppes de céréales. Richard Douglas Bailey, à Gloucester, et Peter Ford, à Londres. — (Br. allemand, 97238, du 9 avril 1896.)

Les drèches ou autres enveloppes corticales de céréales, après avoir été dépouillées par les procédés habituels de malaxage et de lavage de tout leur amidon et des hydrates de carbone solubles sont chauffées, en vase ouvert ou clos, avec de l'eau acidulée. Dans ces conditions, la celullose qu'ils contiennent se saccharifie et fournit une liqueur de sucre furfuroïde fermentescible.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé de remplissage des bouteilles d'eaux minérales naturelles. Jean Eigel, à Limbourg sur Lahn. — (Br. allemand, 97246, du 16 octobre 1897.)

Un grand nombre d'eaux minérales gazeuses perdent une partie de leur gaz avec les procédés d'embouteillage actuels. On évite cet inconvénient en refroidissant l'eau, par exemple, au moyen du liquide réfrigérant d'une machine à glace circulant dans un serpentin plongé dans l'eau avant sa sortie au griffon. Les dispositifs d'application du procédé varient naturellement avec les circonstances.

Procédé de conservation de substances alimentaires au moyen du soufre. Paul Wohl et Chr. Heinzerling, à Francfort. — (Br. allemand, 97899, du 27 août 1897.)

Pour conserver des substances alimentaires, des quartiers de viande, par exemple, on les immerge dans un bain de soufre chauffé à quelques degrés au-dessus de son point de fusion. Pour rendre le soufre concrété moins cassant et abaisser en même temps sa température de fusion on peut y mélanger quelques centièmes de paraffine ou d'une huile. Pour rendre l'emballage parfaitement étanche, on coule par dessus le soufre un enduit de gélatine insolubilisée ou une couche d'un savon à consistance convenable.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATE A PAPIER

Procédé de traitement des bois destinés à la fabrication de caisses sonores. Carl Zach, à Vienne. — (Br. allemand, 98230, du 16 septembre 1897.)

Les bois destinés à la fabrication des caisses de résonance pour instruments à percussion ou archets sont plongés dans une atmosphère de gaz d'éclairage. L'immersion, suivant l'épaisseur et la densité du bois, dure de trois semaines à trois mois.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE. — GAZ

Procédé pour désodoriser et épurer le pétrole. J. Bragg, à Cleveland (Ohio). — (Br. américain, nº 604515, du 24 mai 1898.) (*Chem. Ztg.*).

L'huile à traiter est mélangée par agitation avec un savon métallique de préférence déjà émulsionné dans une petite quantité de pétrole. On prépare une semblable émulsion en saponifiant une huile végétale, l'huile de coton, par exemple, par l'oxyde de plomb ou de manganèse, en présence d'eau ou de pétrole.

Après quelque temps de contact, on ajoute de l'acide sulfurique pour décomposer l'émulsion savonneuse et l'on envoie dans la masse un courant de vapeur d'eau qui entraîne les produits odorants volatils. On sépare l'huile de la boue métallique, la traite par un alcali et par une dissolution chlorurante. On achève l'épuration par lavage à l'eau et barbottage de vapeur.

Composition pour corps incandescents. W. Mahler, New-York. — (Br. américain, 606726, du 5 juillet 1898 (*ibid*).

La masse dont sont formés les manchons incandescents contient :

Oxyde de thorium	98 1/2 parties
» de cérium	1 »
» de néodyme	0 1/2 »

dosage qui peut varier de quelques dixièmes $^0/_0$ en plus ou en moins.

Préparation de gaz pour l'éclairage, le chauffage ou la production de force motrice. K. Stattler et A. Strejz, à Vienne. — (Br. anglais, 4428, du 18 février 1897.)

Les auteurs prétendent obtenir de l'acétylène dilué de gaz non combustibles comme le gaz carbonique en faisant agir l'eau sur un mélange de carbure de calcium et d'un ou plusieurs des composés suivants :

Bitartrate de calcium
Tartrate de potassium
Acide tartrique
Bicarbonate de sodium.

En dehors du dernier sel la chimie n'explique pas comment un tartrate dégage de l'acide carbonique au contact de l'eau.

Le brevet suivant est aussi bizarre.

Gaz pour éclairage, chauffage, etc. A. Piatti et Cie, à Rome. — (Br. anglais, 2129, du 26 janvier 1897.)

Ici le carbure de calcium est traité en présence d'un mélange de colophane et de chaux vive, par l'eau, de préférence l'eau acidulée. On peut ajouter à la charge du carbonate de magnésie.

Préparation de charbons et de filaments pour lampes électriques, doués d'un grand pouvoir émissif. Addition au brevet allemand, 85592. — J. H. Douglas-Willan et F. E. W. Bowen, à Londres. — (Br. allemand, 98210, du 26 septembre 1896.)

Les filaments de charbon sont chauffés au rouge blanc en présence d'une combinaison organique contenant du bore et de l'oxygène comme les borates triéthylique ou triméthylique.

Les charbons ainsi préparés conservent pendant un temps plus long que ceux du brevet 85592 un pouvoir émissif exalté.

Mélange d'acétylène et d'hydrogène ou de carbures plus riches en hydrogène que l'acétylène. P. Ph. H. Macé, Paris. — (Br. allemand, 98076, du 6 avril 1897.)

On obtient de l'acétylène contenant de l'hydrogène et du méthane en faisant agir l'eau sur un mélange de carbures de calcium et de manganèse.

Procédé de désulfuration des pétroles. Th. F. Colin, à Jersey City (N. J.). — (Br. américain, nº 607017, du 12 juillet 1898.)

Les pétroles riches en constituants sulfurés, comme les huiles de l'Ohio, sont épurés par distillation sur un mélange d'alcali et d'un peroxyde métallique cédant facilement de l'oxygène à la substance organique aux températures atteintes durant la distillation. On emploie de préférence le peroxyde de plomb et la soude caustique.

Emploi de l'alcool pour l'éclairage. F. W. H. Hempel, à Berlin. — (Br. anglais, 6463, du 11 mars 1897.)

Le procédé fait renaître un vieux mode d'éclairage connu de nos pères et abandonné depuis longtemps. Il s'agit du mélange d'alcool et d'essence de térébenthine ; l'auteur ajoute à ce mélange un cer-

tain pour cent de naphtaline. On distille d'abord à part, à l'ébullition vive, de l'essence de térébenthine et de la naphtaline. On réchauffe ce distillatum au bain-marie et y fait couler la proportion voulue d'alcool. On peut également ajouter une petite quantité de glycérine.

POUDRES. — EXPLOSIFS

Poudre pour mines ou armes de guerre remplaçant la poudre noire. Addition au brevet 95793. Westphalisch-Anhaltische Sprengstoff Actien Gesellschaft. — (Br. allemand 97401, du 19 janvier 1897.)

Dans le brevet 95793, on a décrit la préparation d'une poudre dont l'élément combustible est formé par certaines substances organiques dont le point de fusion est supérieur à 30°C. Il convient de joindre à celles-ci les composés simples ou complexes de la classe des huiles, vernis, hydrocarbures comme la naphtaline, l'anthracène, le phénanthrène, les cires. La plasticité des mélanges ainsi obtenus est analogue à celle des poudres du brevet principal.

Procédé pour préparer sans danger des explosifs à base d'hydrocarbures ou phénols nitrés. Friedrich Müller, Stephan Oberlaender, Victor Hugo Fuchs et Siegmund Compertz, à Vienne. — (Br. allemand 97581, du 14 mars 1897.)

On nitre un mélange de phénol et de soufre au moyen de l'acide nitrosulfurique (salpètre et acide sulfurique concentré). On peut ajouter au produit lavé et neutralisé de la sciure de bois deresiné et un agent oxygénant comme du bioxyde de manganèse. Ce mélange ne détonne qu'en vase clos.

Poudre progressive et procédé pour sa préparation. Les héritiers d'Alfred Nobel, à Bofors. — (Br. allemand 97690, du 12 juillet 1896.)

On lamine des plaques minces de diverses poudres plastiques que l'on superpose de telle manière que le cœur du plateau contienne la composition à combustion la plus rapide. La combustion se propage ainsi de l'extérieur à l'intérieur avec une rapidité progressivement croissante.

Explosifs à base de nitroglycérine. Société anonyme la « Carbonite », à Hambourg.

Les nitrates qu'on ajoute de coutume aux dynamites à base de nitroglycérine se remplacent avantageusement par d'autres sels oxygénés comme les chromates, bichromates, permanganates alcalins.

Procédé de préparation d'une cellulose modifiée, amorphe propre à la fabrication des explosifs. Charles F. Cross, Edward J. Bevan et Clayton Beadle, à Londres. — (Br. américain, n° 604206, du 17 mai 1898.)

On connaît la curieuse réaction de la cellulose découverte par Cross et Bevan. Lorsqu'on traite la fibre végétale par le sulfure de carbone, en présence d'un alcali, elle se dissout en une sorte de colloïde très instable qui, par addition de réactifs acides, de sels, spontanément au bout de quelque temps se prend en une gelée insoluble. La cellulose qui se sépare dans ces conditious n'est pas modifiée chimiquement; mais elle a perdu toute trace de structure et est devenue insoluble. Cette cellulose amorphe convient à la préparation de masses plastiques, de celluloïde, d'explosifs.

Explosif de sûreté. W. Greaves et E. M. Hann, à Aberaman, près Aberdare, Clamorganshire. — (Br. anglais, n° 651, du 9 janvier 1897.)

En mélangeant de l'oxalate d'ammonium à la cordite, on ralentit sa vitesse d'explosion et neutralise en même temps les produits de combustion acides.

L'oxalate d'ammonium peut être remplacé par un autre oxalate alcalin ou alcalino-terreux, auquel on ajoute éventuellement quelques pour cent de carbonate de magnésium ou d'ammonium.

Purification des nitrocelluloses. J. H. Stevens, Newark (N. J.) cédé à la « Celluloïd Company », New-York. — (Br. américain, n° 605931, du 21 juin 1898.)

Pour purifier la nitrocellulose d'abord lavée jusqu'à complète neutralisation, on l'essore ou l'exprime et la trempe pendant quelque temps dans une solution aqueuse d'urée. On essore à nouveau et sèche à basse température.

Explosif de sûreté. S. A. Rosenthal, à Londres. — (Br. anglais, n° 4062, du 15 février 1897.)

Les constituants du nouvel (?) explosif sont :

nitrate d'ammonium ou nitrate d'un alcali fixe ;
peroxyde de manganèse, permanganate ou bichromate ;
résine colophane ou autre analogue.

Le tout est divisé, mélangé avec les précautions connues. Cet explosif est stable, insensible au choc et sa puissance peut être graduée par les proportions des constituants suivant l'application qu'on en veut faire.

Explosifs à base de nitrate d'ammonium. G. Bencké, à South-Port-Angleterre. — (Br. américain, n° 608316, du 2 août 1898.) (*Chem. Ztg.*).

Les nouveaux explosifs sont des mélanges de nitrate d'ammonium, de résine, d'un oxydant, comme le bichromate de potassium et d'un carbonate alcalin. On les prépare en incorporant à la résine fondue le mélange pulvérisé de carbonate et de chromate. On laisse refroidir, pulvérise finement et mélange au nitrate ammoniacal également en poudre fine.

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé pour séparer les subtances organiques des lessives du traitement sulfitique de la cellulose, Carl Goldschmidt, à Francfort s/M. — (Br. allemand 97935, du 24 octobre 1897.)

Les principaux constituants organiques des eaux résiduelles du traitement sulfitique sont des produits d'hydrolyse, contenant tous plusieurs groupes hydroxyle, comme la dextrose, mannose, xylose, galac-

tose, l'acide oxalique. On peut donc tous les insolubiliser suivant la méthode de Schotten-Baumann en traitant les lessives par le chlorure de benzoyle. Les dérivés benzoylés séparés peuvent être employés comme aliments pour le bétail.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé de fertilisation du sol destiné à la culture des céréales au moyen du bacille alpha de Ellenbach, par A. Caron, à Haus Ellenbach, près Cassel. — (Br. allemand, n° 97970, du 10 février 1897.)

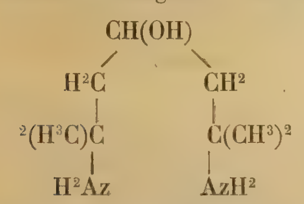
Pour élever les rendements en céréales, on y sème le bacille alpha d'Ellenbach soit sec, soit en bouillie aqueuse et mélangé ou non à de la terre, à du fumier, un amendement quelconque ou un support inerte.

On peut aussi le semer en même temps que la graine de céréale.

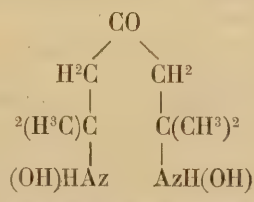
PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation des dérivés de la phorone avec l'hydroxylamine. « Chemische Fabrik auf Actien » anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand 97501, du 22 novembre 1896.)

En faisant agir 2 molécules d'hydroxylamine libre sur 1 molécule de phorone en solution alcoolique, on obtient, suivant que l'on opère à froid ou à chaud, deux composés différents qui, tous deux, par réduction à l'amalgame de sodium, engendrent la triacétonalkamine connue :



fondant à 106°. L'hydroxylamine, d'après cette réaction, doit donc se fixer à la phorone aux deux doubles liaisons, le groupe kétonique restant intact dans tous les cas. Les dérivés ci-dessus sont donc vraisemblablement ainsi constitués :



La combinaison obtenue à froid se sépare de sa solution dans l'éther de pétrole en cristaux brillants, fondant à 110-111°, aisément solubles dans l'eau et réduisant la liqueur de Fehling déjà à la température ordinaire. La combinaison formée à chaud donne dans l'éther de pétrole des cristaux fondant à 105° réduisant la liqueur cupro-potassique à chaud seulement.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques instants, la solution alcoolique du corps fondant à 110-111°, il se transforme rapidement en l'isomère à point de fusion 105°.

Rappelons ici que Naegeli (1) a obtenu par la réaction de la phorone sur l'hydroxylamine chlorhydratée un dérivé entièrement insoluble dans l'eau.

Les nouveaux dérivés de la phorone sont destinés à la préparation d'alcaloïdes et de parfums.

Procédé de préparation d'imidohydrines et d'imido-éthers correspondants. Wilhelm Eschweiler, à Hanovre. — (Br. allemand 97558, du 13 mai 1897.)

On sait que les sels des imido-éthers se décomposent au contact de l'eau en éthers acides et sels d'ammonium :

$$R.C\begin{cases} /\!/ AzH.HCl \\ \diagdown OR' \end{cases} + H^2O = R.COOR' + AzH^4Cl$$

Nous avons trouvé que la réaction de l'imido-éther libre avec l'eau engendre une imidohydrine :

$$R.C\begin{cases} /\!/ AzH \\ \diagdown OR' \end{cases} + H^2O = R.C\begin{cases} /\!/ AzH \\ \diagdown OH \end{cases} + R'.OH.$$

On obtient la même combinaison en partant du sel d'imidohydrine qu'on traite par l'eau contenant une base capable de fixer l'acide.

Les imidohydrines connues jusqu'ici sont des isomères des acidylamides dont elles se distinguent par leur point de fusion plus élevé et parce qu'elles donnent avec les acides, des sels stables même en solution aqueuse. La formule imidohydrine déduite de leur formation à partir des imidoéthers est justifiée d'ailleurs par la propriété de ces composés de fixer un métal à la place de l'hydrogène de l'hydroxyle.

Lorsqu'on traite la solution aqueuse d'une imidohydride par un sel dont la base forme avec le radical acide de l'imidohydrine une combinaison insoluble, il y a double décomposition et transformation de l'imidohydrine en l'acide correspondant.

On a préparé jusqu'ici les imidohydrines :

Glycolimidohydrine ;
lactimidohydrine ;
oxy-isolentyrimidohydrine,

composés intéressants pour la préparation d'agents thérapeutiques et de matières colorantes.

---

(1) *Berichte* **16**, p. 496.

Éther opianique du diméthyléthylcarbinol. Carl Goldschmidt, à Francfort. — (Br. allemand, n° 97560, du 17 octobre 1897.)

Cet éther s'obtient par ébullition des composants au réfrigérant à reflux. On verse le produit de la réaction dans une lessive étendue de sel de soude et recristallise le produit dans l'alcool.

Le nouveau composé est soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme, insoluble dans l'eau. Il se saponifie par ébullition avec celle-ci. Cristallisé dans la ligroïne, il est en petits cristaux tabulaires fondant à 81°C. Il se dédouble dans l'organisme en ses constituants et trouve son emploi en médecine comme hypnotique.

Procédé de préparation de la théobromine. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 97577, du 24 mars 1897.)

On n'a pas réussi jusqu'ici à transformer l'acide δ-diméthylurique, que les dernières recherches de Fischer ont caractérisé comme acide (3-7) diméthylurique [1] en (3-7) diméthyl (2-6) dioxypurine, c'est, à-dire en théobromine. Lorsqu'on fait agir le perchlorure de phosphore sur l'acide δ-diméthylurique-un atome de chlore se fixe dans le noyau alloxane et c'est la (3-7) diméthyl (6) chlor (2-8) dioxypurine qui prend naissance.

Nous avons tourné la difficulté de la manière suivante :

En chauffant la (3-7) diméthyl (6) chlor (2-8) dioxypurine avec de l'ammoniaque, comme il est indiqué dans le brevet n° 96926, nous l'avons transformée en (3-7) diméthyl (6) amino (2-8) dioxypurine :

$$\begin{array}{lcl} Az = & C & - AzH^2 \\ | & | & \\ OC & C & - Az.CH^3 \\ | & \| & \quad \rangle CO \\ H^3C.Az - & C & - AzH \end{array}$$

Celle-ci, traitée par le perchlorure de phosphore, donne la (3-7) diméthyl (6) amino (2) oxy (8) chlorpurine :

$$\begin{array}{lcl} Az = & C & - AzH^2 \\ | & | & \\ OC & C & - Az.CH^3 \\ | & \| & \quad \rangle C.Cl \\ H^3C.Az - & C & - Az \end{array}$$

Où l'on remplace facilement par réduction l'atome de chlore par de l'hydrogène. La (3-7) diméthyl (6) amino (2) oxypurine, traitée par l'acide nitreux, engendre la théobromine :

$$\begin{array}{lcl} Az - & C & - OH \\ | & | & \\ OC & C & - Az.CH^3 \\ | & \| & \quad \rangle CH \\ H^3C.Az = & C & - Az \end{array}$$

Procédé de transformation du groupe C^3H^5 ($CH : CH.CH^3$ ou $CH^2.CH : CH^2$) des composés aromatiques en groupe aldéhydique au moyen de l'ozone. Marius Otto et Albert Verly, à Courbevoie, près Paris. — (Br. allemand, 97620, du 20 avril 1895.)

On fait agir l'ozone, de préférence, à chaud sur le corps à oxyder en présence d'un agent de dilution convenable. Lorsque la chaîne à oxyder a la forme $CH : CH.CH^3$, comme dans l'isoeugénol par exemple, la réaction se passe comme suit :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH : CH\text{-}CH^3 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases} + 2O = C^6H^3 \begin{cases} COH \\ O.CH^3 \\ OH \end{cases} + CH^3.COH.$$

La précaution, indispensable lorsqu'on opère cette oxydation par un des moyens connus, qui consiste à éthérifier ou acidyler le groupe OH pour le protéger, n'est pas nécessaire avec le nouveau procédé.

Un autre avantage de celui-ci est la possibilité d'opérer en solutions relativement concentrées. On l'a appliqué jusqu'ici à la préparation de la vanilline, du pipéronal (héliotropine), de l'anisol (aubépine), en partant de l'eugénol ou de l'isoeugénol, du safrol ou de l'isosafrol, de l'anéthol ou de l'estragol.

Préparation de dérivés acidylés de la vinyldiacétonalkamine fondant à 138° C. Addition aux brevets 90069 et 97009. Chemische Fabrik auf Actien « anciennement » E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, 97672, du 10 mai 1896.)

On obtient des anesthésiques locaux en remplaçant dans la vinyldiacétonalkamine du brevet, n° 90069, fondant à 138° C., l'hydrogène du groupe hydroxyle par un groupe anesthésiophore comme le benzoyle, toluyle, phénylacétyle, cinnamyle.

La vinyldiacétonalkamine fondant à 138° est extraite du mélange de vinyldiacétonalkamines isomères formé par réduction de la vinyldiacétonamine, ou préparée suivant le brevet n° 96539 ou 95621, au moyen de la vinyldiacétonalkamine instable à point de fusion 161-162°.

La benzoylvinyldiacétonalkamine se sépare de sa dissolution dans l'éther de pétrole en cristaux brillants, bien développés, fondant vers 78°. Son dérivé Az-méthylique, que l'on peut préparer en benzoytant l'Az-méthylvinyldiacétonalkamine ou en méthylant la benzoyldiacétonalkamine fondant à 78°, se présente sous la forme d'une huile épaisse et donne un bromhydrate bien cristallisé.

Les p-toluyl et o-toluylvinyldiacétonalkamine fondent respectivement vers 49 et 51° C.

Quant aux dérivés phénylacétique et cinnamique, on n'a pas réussi à les obtenir cristallisés.

Procédé de préparation de mono et de dioxypurine ainsi que de leurs dérivés alcoylés au moyen de la trichlorpurine. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 97673, du 27 juillet 1897.)

Par l'addition d'un alcali alcoolique sur la trichlorpurine du brevet 96363, on obtient suivant qu'on opère à la température ordinaire ou à température élevée :

---

(1) *Berichte* **30**, p. 554.

La (6) éthoxy (2-8) dichlorpurine : ou la (2-6) diéthoxy (8) chlorpurine :

```
Az — CO.C²H⁵                          Az = CO.C²H⁵
|     |                                |       |
ClC   C — AzH                     H⁵C².OC      C — AzH
‖     ‖      \             ou          ‖       ‖      \
‖     ‖       >CCl                     ‖       ‖       >CCl
‖     ‖      /                         ‖       ‖      /
Az — C — Az                            Az —  C  — Az
```

Saponifiés par l'acide chlorhydrique étendu, ces composés perdent les groupes éthyle et donnent :

la (6) oxy (2-8) dichlorpurine,
et la (2-6) dioxy (8) chlorpurine,
que la réduction (par l'acide iodhydrique) transforme en
(6) oxypurine
et (2-6) dioxypurine,

dont on a constaté l'identité avec l'hypoxanthine et la xanthine naturelles.

On peut, dans une même opération, séparer les groupes alcooliques et remplacer le chlore par de l'hydrogène, en chauffant les éthoxy chlorpurines avec de l'acide iodhydrique.

On obtient des dérivés alcoylés de l'hypoxanthine ou de la xanthine en alcoylant les composés chlorés intermédiaires, avant réduction.

C'est ainsi que la méthylation de la (6) oxy (2-8) dichlorpurine donne la (1-7) diméthyl (6) oxy (2-8) dichlorpurine que la réduction métamorphose en la diméthylhypoxanthine déjà obtenue par une autre voie et décrite par Kruzer [1].

De même, la (2-6) dioxy (8) chlorpurine donne à la méthylation la chlorcaféine, dont la transformation en caféine est facile à réaliser par les moyens connus.

Procédé pour condenser les aldéhydes avec les corps qui contiennent un groupe méthylène entre deux groupes négatifs. C. Knœvenagel, à Heidelberg. Addition au n° 94132. — (Br. allemand, 97734, du 24 décembre 1896.)

D'après le brevet 94132, la condensation de molécule à molécule d'un aldéhyde avec un composé contenant un groupe méthylène entre deux groupes négatifs (par exemple éther acétylacétique, éther malonique) s'effectue en présence d'une base primaire ou secondaire.

L'auteur a reconnu, et c'est ce qui fait l'objet de la présente extension à son procédé, que l'ammoniaque elle-même détermine la même réaction.

Procédé de préparation de produits de condensation de la p-phénitidine avec le glucose et le galactose. William Henry Claus et Alfred Rée, à Clayton, près Manchester. — (Br. allemand, n° 97736, du 25 septembre 1897.)

La condensation s'effectue en chauffant les constituants en solution alcoolique au bain-marie. Les produits obtenus ressemblent, par leur propriétés physiques et chimiques, aux dérivés correspondants des mêmes sucres et de l'aniline décrits par Sorokin [2] ; ils s'en distinguent par leur bien moindre toxicité.

Le glucophénétidide est exprimé par l'une des formules :

```
CH².OH                                CH².OH
|                                     |
(CH.OH)³                              (CH.OH)³
|                        ou           |
CHOH                                  CH
|                                  O/ |
CH : Az.C⁶H⁴.OC²H⁵                  \CH.AzH.C⁶H⁴.OC²H⁵
```

Il cristallise de sa solution alcoolique bouillante en brillantes aiguilles d'un blanc de neige, dont le point de fusion, dans le tube capillaire et en chauffant rapidement, est situé vers 160°. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout bien dans l'eau bouillante, peu dans l'éther, mieux dans l'alcool froide.

Le galactophénétidide se comporte d'une manière analogue.

Il est en prismes bien développés fondant vers 165°.

Procédé de préparation d'un aliment à base de caséine ne donnant pas de coagulum par ébullition avec l'eau. Addition au brevet 96543. Chemische Fabrik auf Actien « anciennement » E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, 97623, du 16 octobre 1897.)

Au lieu des véhicules à base d'albumoses ou de peptones indiqués dans le brevet, n° 96543, pour solubiliser la caséine ou ses sels, on peut faire usage, dans le même but, de substances contenant de la caséose.

Procédé pour condenser les aldéhydes aromatiques avec l'acide malonique. Addition aux brevets 94132 et 97734 (Voir plus haut), E. Knœvenagel, à Heidelberg. — (Br. allemand 97735, du 20 décembre 1896.)

A la classe de corps employée, suivant le brevet 94132, pour obtenir des produits de condensation non saturés par condensation avec des aldéhydes, caractérisée par l'existence d'un groupe méthylène entre deux restes électronégatifs, se rattache l'acide malonique.

---

(1) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, **18**, p. 436. — (2) *Journ. f. prakt. Chem.* [2] **37**, p. 291.

Il est facile de condenser cet acide, molécule à molécule, avec un aldéhyde aromatique, sous l'action d'une amine.

Comme aldéhyde, on peut employer les aldéhydes benzoïque, o, m, ou p-nitrobenzoïque, anisique, salicylique, cuminique, cinnamique, le pipéronal, etc.

L'amine provoquant la condensation peut être l'éthylamine, la p-toluidine, méthylaniline, la pipéridine, voir même l'ammoniaque (brevet 97734).

On obtient ainsi un dérivé malonique non saturé qui, dans les conditions où il prend naissance, perd, en général, aussitôt une molécule de gaz carbonique en donnant un acide aromatique de la série acrylique.

Ainsi, l'aldéhyde benzoïque donne l'acide cinnamique.

Toutefois, dans le cas où le dérivé malonique non saturé peut, par perte d'eau intramoléculaire, donner naissance à un anhydride alcoylidènemalonique, le dégagement de gaz carbonique ne se produit pas.

Ainsi, l'aldéhyde salicylique donne l'acide coumarinecarbonique.

Procédé de préparation de sels de guanidine, Alwin Goldberg, à Chemnitz, W. Siepermann et H. Flemming, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand 97820, du 26 septembre 1897.)

Le procédé connu de préparation de la guanidine par fusion du rhodanure (sulfocyanate) d'ammonium, donne un assez mauvais rendement. On améliore celui-ci en même temps qu'on abrège beaucoup la durée de la réaction en ajoutant au rhodanure ammoniacal un sel d'un métal lourd et en chauffant le mélange dans une atmosphère d'ammoniaque éventuellement sous pression.

On a, par exemple, si l'on emploie le sulfate de plomb :

$$2AzH^4CAzS + PbSO^4 + 2AzH^3 = CAz^3H^5.HCAzS + PbS + (AzH^4)^2SO^4$$

ou bien, en modifiant les proportions de manière à dégager aussi l'acide sulfocyanique du sel de guanidine formé :

$$2AzH^4.CAzS + 2PbSO^4 + 4AzH^3 = (CAz^3H^5)^2H^2SO^4 + 2PbS + (AzH^4)^2SO^4.$$

On peut encore chauffer le sulfocyanate d'un métal lourd dans une atmosphère d'ammoniaque, en autoclave, par exemple :

$$Pb(CAzS)^2 + 2AzH^3 = CAz^3H^5.HCAzS + PbS$$
$$Cu^2(CAzS.AzH^3)^2 = CAz^3H^5.HCAzS + Cu^2S, \text{ etc.}$$

Il est avantageux de diluer le mélange ou le sel mis en réaction au moyen d'une substance poreuse (poussier de charbon de bois), afin de faciliter l'accès de l'ammoniaque dans le cœur de la masse et de hâter ainsi la réaction.

Procédé de préparation des dérivés bromés de l'acétone, addition au brevet 95440. Léonhard Lederer, à Sulzbach. — (Br. allemand, 98009, du 15 juillet 1897.)

Le brevet 95440 décrit la réaction de l'iode sur l'acide acétonedicarbonique. La réaction du brome sur ce composé est en tout comparable à la précédente. Suivant les conditions de concentration on obtient la tétra ou la pentabromacétone. Comme les bromacétones sont stables à l'égard des acides, il n'y a besoin ici d'aucune précaution pour neutraliser l'acide bromhydrique mis en liberté.

La tétrabromacétone est une huile jaunâtre qui se décompose à la chaleur en dégageant des torrents d'acide bromhydrique. Comme les alcalis n'en séparent pas de bromoforme, il est très probable que l'on a affaire au composé symétrique

$$CO\begin{cases} CHBr^2 \\ CHBr^2 \end{cases}$$

La pentabromacétone est en cristaux incolores, fondant à 76° ; les alcalis, même dilués, la dédoublent rapidement avec formation de bromoforme.

Préparation des sulfochlorures du toluène, « Société chimique des usines du Rhône » anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand, 98030, du 4 août 1894).

Le perfectionnement visé par ce brevet s'applique à la préparation des sulfochlorures du toluène par l'action directe de l'acide chlorsulfonique $\left(\text{monochlorhydrine sulfurique } SO^2\begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}\right)$ sur le toluène à basse température.

Les rendements sont presque quantitatifs lorsqu'on fait arriver le toluène à une température ne dépassant pas 5° C. dans un excès, au moins 4 fois son poids de chlorhydrine. On évite ainsi que l'acide sulfurique, qui prend naissance dans la réaction, par le mécanisme que voici :

$$C^7H^8 + SO^2(OH)Cl = C^7H^7SO^2Cl + H^2O$$
$$H^2O + SO^2(OH)Cl = HCl + H^2SO^4$$

agisse à son tour sur le toluène. En présence de l'excès de monochlorhydrine, la proportion de l'acide sulfurique reste assez faible pour qu'il ne prenne naissance que des traces d'acide toluènemonosulfurique (1).

(1) Il y a un moyen bien indiqué d'empêcher complètement la formation d'acide sulfurique. Il suffit d'employer avec la monochlorhydrine une proportion de dichlorhydrine : SO^2Cl^2, telle que toute l'eau formée par la réaction soit fixée pour donner de la monochlorhydrine :

$$SO^2Cl^2 + H^2O = SO^2(OH)Cl + HCl.$$

Procédé de préparation de piperazine, « CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN » anciennement, E. SCHERING, à Berlin, addition aux brevets 60547 et 83524. — (Br. allemand, 98031, du 2 juin 1897.)

On a montré (brevets 60547 et additions, notamment n°s 83524 et 79121), que la dinitrosodiphénylpiperazine ou la dinitrosodinaphtylpiperazine se saponifient sous l'action des alcalis ou des acides en donnant de la pipérazine.

En poursuivant l'étude de ce procédé nous avons reconnu que la dibenzylpipérazine s'hydrolyse de même très nettement en fournissant un bon rendement en pipérazine. Si l'on chauffe, par exemple, la dibenzylpipérazine à 200°, en autoclave, avec de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient, comme produits, du chlorure de benzyle, de l'alcool benzylique et du chlorhydrate de pipérazine.

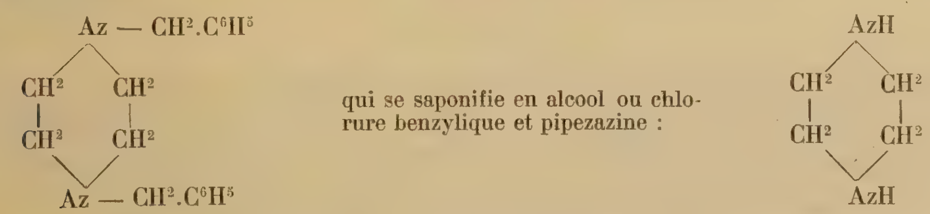
La dibenzylpipérazine (point de fusion 90-91°) s'obtient en faisant agir 2 molécules d'aldéhyde benzoïque sur 1 molécule d'éthylènediamine. Le produit, la dibenzylidènéthylènediamine :

$$\begin{array}{l} CH.^2Az : CH.C^6H^5 \\ | \\ CH^2.Az : CH.C^6H^5 \end{array}$$

est réduite par l'amalgame de sodium ou par toute autre réaction appropriée au dibenzyléthylènediamine :

$$\begin{array}{l} CH^2.AzH.CH^2.C^6H^5 \\ | \\ CH^2.AzH.CH^2C^6H^5 \end{array}$$

qu'on transforme en dibenzylpipérazine par l'action du bromure d'éthylène en présence de sel de soude à 130-140° C. On a :



qui se saponifie en alcool ou chlorure benzylique et pipezazine :

Procédé de préparation d'acétanilide ou d'acétoluide, WILLIAM J. MATHESON ET C° LTD, à New-York. — (Br. allemand, 98070, du 10 mars 1897.)

Jusqu'ici, pour acétyler l'aniline ou la toluidine, on s'est toujours adressé à l'acide acétique sous sa forme la plus concentrée, à l'acide acétique cristallisable dont le prix est assez élevé. On estimait que la réaction étant réversible, il importait d'éviter que l'équilibre final fut influencé par une trop forte proportion d'eau.

Or, nous avons observé que la réaction :

$$C^6H^5AzH^2 + CH^3CO.OH = C^6H^5AzH.CO.CH^3 + H^2O$$

atteint presque les mêmes limites lorsqu'on opère avec de l'acide acétique au titre commercial, à 40 % d'eau, pourvu que l'on chauffe à température assez élevée, c'est-à-dire sous pression en vase clos.

Le prix de revient des acidylamides ainsi préparées est inférieur assez sensiblement à celui du produit obtenu avec l'acide acétique cristallisable.

Procédé de préparation d'o-brom-méthylquinoléïne et d'o-brom-méthyl-bromquinoléïne, AD. CLAUS, à Fribourg-en-B. — (Br. allemand 98272, du 14 août 1897.)

L'auteur n'a réussi dans aucune condition à bromer directement la p-méthylquinoléïne. La première action du brome engendre toujours, en même temps qu'une trace de produit bromé régulier, des produits d'attaque par substitution avec dégagement d'acide bromhydrique. Il n'en est pas de même avec l'o-méthylquinoléïne. En appliquant à ce corps la réaction Claus Collischonn on obtient dans certaines conditions un rendement de plus de 50 % de produit bromé dans le reste méthyle. A cet effet on chauffe le bromhydrate de dibromure d'o-méthylquinoléïne vers 150-200° C. en interrompant la réaction en temps voulu, pour qu'il reste encore une partie du bromure non décomposé. L'o-bromméthylquinoléïne ainsi obtenue cristallise de sa liqueur alcoolique en prismes incolores fondus à 53° qui se résolvent, lorsqu'on les conserve dans une pièce un peu chaude, en une masse cristalline jaunâtre. Chauffée vers 200° elle se décompose avec dégagement d'acide bromhydrique.

De même que le bromure de benzyle $C^6H^5.CH^2.Br$ est un agent des plus maniables pour la fixation sur une molécule du reste benzyle, de même l'o-bromméthylquinoléïne réagit avec facilité pour remplacer un hydrogène alcoolique ou ammoniacal par le reste $C^9H^6Az.CH^2$, que l'auteur dénomme pour abréger *o-quinozyle*.

A côté du bromure d'o-quinozyle, il se forme, dans la réaction, un second composé bromé qu'on peut envisager comme l'o-bromméthyl = bromquinoléïne. Il est en petits feuillets très brillants, fondant à 110°.

Ces composés sont destinés à la préparation de colorants et de produits médicaux.

Préparation soluble à base de caséine et de glycérophosphates, BAUER et CIE. à Berlin. — (Br. allemand, 98177, du 11 juillet 1897.)

Une solution aqueuse de glycérophosphate de sodium ou d'un autre sel glycérophosphorique est mise

en macération avec un excès de caséine à une température de 30 à 40° C. Après une douzaine d'heures de contact on filtre et évapore la liqueur dans le vide au-dessous de 50° C.

Produit de condensation du tannin et du chloral, Farbenfabriken, anciennement, F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 98273, du 28 août 1897.)

Le tannin et l'hydrate de chloral se condensent à une douce chaleur en présence d'un acide concentré. Le produit de la réaction est une poudre grise brunâtre, fine, amorphe, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude où il se sépare de nouveau en flocons par le refroidissement. La solution aqueuse de ce produit donne une coloration vert olive avec le perchlorure de fer. Le cyanure de potassium n'y produit aucune réaction. Le tannin-chloral est soluble dans l'alcool, insoluble au contraire dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther acétique. Il a été essayé avec succès dans la pratique dermatologique.

Préparation d'un tannate d'oxy-iodure de bismuth. J. Schmid, cédé à la Société pour l'Industrie chimique, à Bâle. — (Br. américain, n° 604571, du 24 mai 1898 (*Chem. Ztg.*).

On prépare un tannate d'oxy-iodure de bismuth en faisant réagir une molécule d'acide tannique avec 1 molécule d'oxy-iodure de bismuth. La laque obtenue est une poudre grise, tout à fait insoluble dans l'eau, décomposable par les acides et par les réactifs alcalins. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau elle jaunit en répandant une odeur acide, très vive.

Procédé de préparation d'acide aldéhydobenzoïque et de produits intermédiaires. Société chimique des usines du Rhone, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. anglais, n° 10183, du 23 avril 1897.)

L'acide ortho-oxalylbenzoïque :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.OH \\ CO.COOH \end{cases}$$

qui se forme par oxydation de la naphtaline au moyen du permanganate où d'autres agents oxydants donne, lorsqu'on le chauffe avec de l'aniline, un produit de condensation insoluble fondant à 250°C. Ce composé n'est pas un dérivé benzylidènique ; de fait, on ne réussit pas à le saponifier en acide aldéhydobenzoïque (aldéhyde carboxylbenzoïque).

Par contre, l'acide ortho-oxalylbenzoïque donne avec l'aniline, *en solution aqueuse*, un nouveau produit :

$$C^6H^5AzH^2.CO^2H - C^6H^4 - C(= Az - C^6H^5) - CO^2H.AzH^2C^3.{}^6H^5$$

c'est-à-dire le sel dianilique de l'acide :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.OH \\ C - CO.O= \\ \| \\ Az.C^6H^5 \end{cases}$$

qui se métamorphose aisément en acide aldéhydrobenzoïque :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.OH \\ COH. \end{cases}$$

Le nouveau composé est peu soluble dans l'eau ; il fond vers 165° en se métamorphosant en le composé fusible à 250°. Chauffé avec un acide minéral étendu, il donne l'acide anilidobenzylidènorthocarbonique :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.OH \\ CH = Az.C^6H^5 \end{cases}$$

On peut obtenir ce même acide-anilide par distillation du produit de condensation dans le vide ; mais il ne se forme qu'en faible proportion à côté d'un grand excès du corps fusible à 250°.

La même métamorphose s'obtient en chauffant le produit de condensation dans un solvant neutre, comme le toluène, le xylène, etc.

L'acide anilidobenzylidènorthocarbonique fond à 174° comme l'indique Racine. Il se métamorphose nettement lorsqu'on le chauffe avec un acide minéral en acide aldéhydobenzoïque qui fond à 97-98°C.

Procédé de préparation d'acides nitro-alphylpyruviques. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. anglais n° 2556, du 30 janvier 1897.)

On condense à la température ordinaire ou à une température peu élevée de l'o ou du p-nitrotoluène avec un éther oxalique au moyen d'éthylate ou de méthylate de sodium. En acidulant la liqueur, distillant l'alcool, entraînant l'excès de nitrotoluène par la vapeur d'eau et concentrant ou extrayant à l'éther, on isole le produit de la réaction en cristaux jaunes brillants.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Sur la réaction de Willgerodt.

Par **M. Pabst.**

M. Willgerodt a publié en 1887 (1) un travail relatif à l'action de sulfhydrate jaune d'ammoniaque sur diverses cétones aromatiques et entre autres la quinone : comme cette réaction a été opposée à titre d'antériorité au brevet de M. Vidal (2) par le Patent-Amt, il convenait de s'assurer de la nature des produits ainsi obtenus.

Après avoir examiné l'action du sulfhydrate d'ammoniaque jaune, mélangé à du soufre, sur diverses cétones à 230° ou à 330° pendant 3 à 4 jours, l'auteur s'exprime ainsi :

« La quinone benzénique et la toluquinone se laissent très facilement réduire déjà à froid en hydroquinones correspondantes, quand on mélange leur solution alcoolique avec du sulfhydrate d'ammoniaque jaune. En chauffant, la quinone ordinaire avec le sulfhydrate d'ammoniaque jaune se transforme en une matière colorante violet bleu, qui contient du soufre et de l'azote : ce corps est difficile à purifier et par suite n'a pu être formulé exactement ».

On admet généralement que ce colorant violet-bleu est un mélange de thionoline et de thionol, composés décrits par Bernthsen dans son travail classique sur le bleu de méthylène qui a été traduit intégralement dans le *Moniteur scientifique* (3).

Bien que ce travail eût été publié deux ans auparavant, M. Willgerodt n'a pas cru devoir se servir des descriptions cependant fort suffisantes qu'il contenait pour identifier ses produits avec ceux de Bernthsen, et il nous a paru nécessaire de répéter son expérience et de déterminer la nature exacte de son colorant.

Dans l'incertitude où me laissaient les indications que l'on a lues plus haut sur les conditions de proportions et de chauffe où M. Willgerodt s'était placé, j'ai cru devoir adopter la marche suivante :

J'ai mélangé la quinone avec 5 fois son poids de sulfhydrate jaune du commerce. La masse s'est échauffée et colorée en violet sale foncé. Cette réaction semble plus vive que celle observée par M. Willgerodt : il est probable que cela tient à la différence de concentration des sulfhydrates employés en France et en Allemagne : en France on le prépare en saturant d'hydrogène sulfuré l'ammoniaque officinale française, c'est-à-dire de 0,92 de densité, puis rajoutant un volume égal d'ammoniaque et saturant de soufre : en Allemagne on opère de même mais avec l'ammoniaque officinale du pays, c'est-à-dire de 0,96 de densité, et le produit est moitié moins fort.

J'ai alors fermé mon tube que j'ai chauffé 2 heures à 220° en même temps qu'un tube pareil renfermant de l'hydroquinone au lieu de quinone, et qui n'avait éprouvé à froid aucune modification.

Dans les deux cas, le contenu des tubes était violet-noir.

Il a été saturé à chaud par un excès d'acide chlorhydrique et j'ai séparé par filtration la liqueur du précipité.

La liqueur acide, gris-sale, a été abandonnée deux jours à l'oxydation dans une capsule de porcelaine: elle est devenue rouge pourpre avec séparation d'un précipité formé de thionol : le liquide montre au spectroscope la double bande du chlorhydrate de thionoline.

Le précipité primitif a été repris par la potasse diluée et chaude qui s'est immédiatement colorée en violet : en saturant par l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu un précipité de thionol.

J'ai préparé d'après les indications de Bernthsen, la thionoline en faisant agir l'hydrogène sulfuré et le perchlorure de fer sur le paramidophénol ; j'ai observé ses caractères au spectroscope, et j'ai constaté que la thionoline donne avec les alcalis et les carbonates alcalins une solution violet-bleu qui offre deux bandes d'absorption ; l'une commence entre C et D, avec maximum près de D ; l'autre beaucoup plus faible commence de suite après et s'étend jusque près de E ; par une concentration plus forte l'espace entre C et *b* est absorbé. Ce spectre ressemble boaucoup à celui du chlorhydrate de thionol avec soude, donné par Bernthsen (*Ann. Chem.*, t. 230, p. 136).

On a remarqué depuis longtemps que les matières colorantes de même constitution présentent des bandes d'absorption de même type, ne différant que par leur disposition dans le spectre, suivant la nuance du colorant ; c'est ainsi que le chlorhydrate de thionine, celui de thionoline et le thionol sodique offrent à peu près les mêmes bandes en D et entre D et *b*, tandis que le bleu de méthylène, de la même famille, les montre déplacées vers le rouge, la bande la plus intense étant entre B et C, l'autre entre C et D.

Les caractères spectraux donnés par Bernthsen sont tout-à-fait nets : j'ajouterai que le thionol en liqueur acide montre seulement une bande diffuse de *b* à F, qui par la concentration s'étend un peu vers le violet et surtout vers le rouge, au point de dépasser un peu la raie D, tandis que le chlorhydrate de thionoline montre nettement les deux bandes de Bernthsen l'une entre C et D, l'autre entre D et E, avec absorption progressive du bleu et violet depuis *b*.

On peut donc affirmer que le violet de Willgerodt est un mélange de thionol avec un peu de thionoline.

(1) *Berichte*, XX, 2470.
(2) *Moniteur scientifique* 1894, p. 14 des brevets.
(3) *Ibid.*, Année 1886, p. 624.

Sur le noir Vidal.

Par **M. Pabst.**

Le noir Vidal, breveté, se prépare d'après les procédés décrits dans le *Moniteur Scientifique*, en faisant réagir le soufre en présence des alcalis ou des sulfures alcalins, sur des composés bisubstitués de la benzine ou de ses homologues, paramidophénol, phénylènediamine ou sur l'hydroquinone ou la quinone en présence d'ammoniaque.

Bernthsen a montré que le paramidophénol avec le soufre engendre la thionoline : Willgerodt a obtenu avec la quinone et le sulfhydrate d'ammoniaque un colorant violet qui est un mélange de thionol et de thionoline.

Le thionol et la thionoline sont donc les produits intermédiaires sur lesquels réagit le soufre à haute température pour former le noir. Il était donc intéressant de rechercher si le noir formé renferme encore de ses éléments générateurs et pour cette recherche nous avons adopté la méthode suivante :

Le noir est dissous dans l'eau et traitée par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide au papier de tournesol ; on recueille le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau. Le liquide a été soumis à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, et après refroidissement a été filtré et épuisé par l'éther : ce dernier a été évaporé et le résidu, repris par une goutte de potasse, a donné la coloration bleue avec bande d'absorption de la thionoline.

Le précipité de noir a été repris par l'alcool chaud : ce dernier a été filtré et évaporé : le résidu a donné par la potasse, après oxydation à l'air, la coloration bleue du thionol.

Les échantillons de noir Vidal sur lesquels nous avons opéré sont d'abord du noir Vidal pris dans le commerce ; puis un noir préparé au laboratoire par nous en chauffant au bain d'huile, dans une marmite, 50 grammes de solution de soude caustique à 45 degrés Baumé, 50 centimètres cubes d'eau et 25 grammes de soufre pulvérisé, jusqu'à ce que tout le soufre fût dissous, puis ajoutant 50 grammes de paramidophénol ; j'ai chauffé alors progressivement de manière à atteindre 220 degrés, en remuant constamment avec un agitateur ; cette température a été maintenue 4 heures. La masse présentait alors à la surface un reflet violacé, un peu mordoré. Ces proportions sont celles des brevets belge et allemand, sauf que la température a été un peu plus haute et la durée moindre par compensation.

Enfin nous avons encore préparé un noir avec 150 grammes de sulfure de sodium, 170 centimètres cubes d'eau, 50 grammes de paramidophénol et 67 grammes de soufre ; cette dernière quantité était de près du double de celle portée au brevet français, mais M. Vidal nous avait demandé de l'essayer ainsi. J'ai opéré dans les mêmes conditions ; mais j'ai remarqué que le produit était noir terreux sans reflet violacé ni mordoré.

En examinant le noir préparé par ces divers procédés, j'ai remarqué que si l'on emploie un grand excès de sulfure de sodium et de soufre, le produit renferme beaucoup moins de ces colorants de Willgerodt que celui préparé avec soude et soufre : j'ai trouvé l'explication de ce fait dans l'expérience suivante :

Dans une marmite j'ai chauffé 50 grammes de paramidophénol avec 50 grammes de sulfure de sodium dissous dans un peu d'eau, et 22 grammes de soufre, pendant une heure et demie à 220° : au bout de ce temps j'ai prélevé une tâte du poids de 6 grammes : puis j'ai ajouté 45 grammes de soufre et 100 grs. de sulfure de sodium dissous dans un peu d'eau : celle-ci ayant été évaporée, j'ai chauffé à 220° encore une demi-heure en prélevant des tâtes toutes les dix minutes : toutes ces tâtes ont été soumises au traitement décrit plus haut : avant l'addition du sulfure la réaction du colorant de Willgerodt s'est manifestée d'une manière très intense : elle était déjà plus faible dans la tâte prélevée dix minutes après l'addition du sulfure très faible après 20 minutes, à peine sensible après une demi-heure : l'action destructive du soufre et de sulfure du sodium en grand excès sur les termes intermédiaires du noir Vidal nous semble nettement démontrée.

J'ajouterai que ces expériences, ainsi que celles relatives à la formation du paramidophénol et parues dans le numéro d'Octobre du *Moniteur Scientifique*, ont été répétées et confirmées dans leurs laboratoires par MM. Engel et Vincent, professeurs à l'Ecole Centrale, et par M. Ch. Girard.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Nouveau dérivé de la quinine. Erich Langheld, à Steglitz. — (Br. américain, n° 603491, du 14 juin 1898.) (*Chem. Ztg.*).

L'auteur traite une solution de chlorhydrate de quinine dans l'alcool étendu par de l'air ou de l'oxygène ozoné jusqu'à ce que l'addition d'un alcali ne donne plus de précipité dans la liqueur. Le nouveau produit a les caractères d'un acide ; il répond à la formule $C^{19}H^{20}Az^2O^5$ et se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther ou la benzine.

Procédé de préparation de l'oxyphénylguanidine. B. R. Seifert, cédé à « Chemische Fabrik von Heyden » à Radebeul, près Dresde. — (Br. américain, 605977, du 21 juin 98) (*ibid.*)

Procédé de préparation d'oxyphénylguanidines du type :

$$C \begin{cases} \diagup AzHR \\ = AzC^6H^4OR' \\ \diagdown AzHR'' \end{cases}$$

où R et R'' représentent de l'hydrogène ou un reste monoatomique gras ou aliphatique et R' de l'hydrogène, un alcoyle ou alcoylène.

Ces composés peuvent s'obtenir soit en traitant un carbodiimide par un amidophénol :

$$C^6H^4 \begin{cases} OR' \\ AzH^2 \end{cases}$$

R' étant de l'hydrogène ou un reste alcoolique : soit en soumettant le produit de la réaction du sulfure de carbone avec un amidophénol à l'action d'agents désulfurants, en présence d'une amine aromatique.

Les oxyphénylguanidines jouissent de propriétés anesthésiques. Leurs chlorhydrates sont en poudres cristallines, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les alcalis déplacent de ces solutions des bases insolubles huileuses, se concrétant après quelques instants.

Procédé de préparation d'un nouveau composé sucré. E R. Savigny, à Londres. — (Br. anglais, n° 4467, du 19 février 1897.)

Le nouveau sucre dénommé « sugarine » s'obtient de la façon suivante : On saponifie la toluènecyansulfamide avec de l'eau et une quantité équivalente d'alcali à l'ébullition. Après refroidissement, on déplace par un acide la méthylbenzènesulfinide qu'on purifie par recristallisation dans le xylène. Le nouveau produit sucre à poids égal 500 fois plus que le saccharose.

Nouveaux dérivés de la pipéridine. J. Turner et C° Ltd, à Queensferry, Flintshire, P. Schidrowitz et O. Rosenheim, à Londres. — (Br. anglais, 4657, du 20 février 1897.)

Il s'agit simplement de nouveaux sels de pipéridine, le carbonate, le tartrate et le succinate, tous trois cristallisables et utilisables en thérapeutique.

Pour préparer le carbonate (carbonate de pipéridylepipéridine :

$$CO \begin{cases} (AzC^5.H^{10}) \\ (OH.AzHC.C^5H^{10}) \end{cases}$$

on traite une solution de pipéridine dans l'acétone ou autre solvant analogue par le gaz carbonique. Le composé ci-dessus se sépare en cristaux fondant à 79-80°C.

Le tartrate se prépare par simple mélange de la pipéridine avec une solution équivalente d'acide tartrique, saturée à froid. Il a pour formule :

$$C^4H^6O^6.Az.C^5H^{11}$$

et fond à 136-137°C.

Le succinate s'obtient en chauffant au bain-marie 2 molécules de pipéridine avec 1 molécule d'acide succinique en solution aqueuse ; il est représenté par :

$$C^4H^6O^4(AzC^5H^{11})^2$$

Il fond, après recristallisation à 142-143°C.

Solution iodée pour usage médical. F. W. Klever, à Cologne. — (Br. anglais, 5256, du 26 février 1897.)

Une huile minérale de densité 0,89 à 0,90 additionnée ou non d'un corps gras, huile ou graisse animale ou végétale ou acide oléique, est traitée par une lessive alcaline caustique ou carbonatée à une température de 200° environ. On injecte en même temps de l'air dans le mélange, éventuellement sous pression, ou l'on agite simplement le mélange au contact de l'air. Dans l'émulsion plus ou moins consistante ainsi obtenue on dissout de l'iode jusqu'à une dose de 6 %.

Nouvelles préparations antiseptiques à base de formol (formaldéhyde). H. Oppermann et R. Goehde, à Berlin. — (Br. anglais, n° 6653, du 13 mars 1897.)

En ajoutant à une solution de saccharose, de sucre de lait ou d'un autre sucre, de l'aldéhyde formique ou du trioxyméthylène, on obtient une combinaison du type :

$$C^{12}H^{24}O^{10}.CH^{2}O$$

stable au-dessous de 50°C. On peut donc concentrer la liqueur dans le vide, notamment en présence de sels comme la crème de tartre, les chlorures de sodium, calcium ou ammonium, qui lui donnent plus de stabilité. On peut, en évaporant avec précaution, les amener à siccité sans décomposition.

Ces préparations sont destinées à la pratique médicale et à la conservation de substances altérables de toute nature.

PHOTOGRAPHIE

Nouveaux révélateurs pour la photographie. J. Hauff, à Fenerbach, près Stuttgart. — (Br. allemand, n° 97596, du 30 mars 1897.)

Les nouveaux (?) révélateurs consistent en des mélanges de révélateurs déjà connus. Ainsi l'on prendra :

Méthyl-o-amidophénol. . . . . 2 molécules
Hydroquinone . . . . 1 »

Au lieu de méthyl-o-amidophénol, on peut employer l'o-oxyphénylglycine. On peut de même remplacer l'hydroquinone par la pyrocatéchine.

FIBRES TEXTILES. — TEINTURES. — APPRÊTS

Perfectionnement au mercerisage des fibres végétales. R. Thomas et E. Prevost, à Crefeld. — (Br. anglais, n° 9517, du 14 avril 1897.)

Le mercerisage du coton sous tension communique à la fibre un certain éclat soyeux. Celui-ci peut être renforcé et exalté lorsqu'au cours de l'opération, soit avant, soit pendant le rinçage ou le lavage, dans tous les cas avant le séchage, on soumet la fibre encore en tension à une friction ou une pression énergique entre les rouleaux d'une calandre par exemple. L'augmentation d'éclat obtenue dans ces conditions non seulement persiste après dessiccation ; mais elle ne disparaît pas après un nouveau lavage. Si l'on opère de même avec la fibre mercerisée sous tension, mais que la pression soit appliquée après le séchage seulement, on obtient bien un peu plus d'éclat soyeux ; mais celui-ci disparaît après lavage ; le tissu ne conserve plus que l'éclat communiqué par le mercerisage.

Au lieu de calandrer (avec une machine spéciale décrite dans le brevet) au moyen de rouleaux lisses, on peut varier les effets produits en se servant de rouleaux gravés avec des dessins divers.

Perfectionnement au mordançage des fibres végétales. A. Liebmann et W. Kerr, à Manchester. — (Br. anglais, n° 23741, du 26 octobre 1896.)

Il s'agit d'un mordançage par oxydes métalliques combiné avec le mercerisage qui modifie l'éclat de la fibre et son affinité pour certaines couleurs. La fibre, en filé ou tissu, est immergée, sous tension ou non, dans une lessive caustique tenant en dissolution un oxyde métallique. Une addition de glycérine augmente la solubilité de l'oxyde.

Perfectionnement dans la fixation des couleurs teintes sur mordants métalliques. F. A. Gatty et C° et V. H. Gatty « Bannister Hall Works », près Preston. — (Br. anglais, n° 7041, du 18 mars 1897.)

Les teintures obtenues sur fibres végétales mordancées au fer ou au chrome deviennent beaucoup plus solides, notamment aux acides, lorsqu'on termine les opérations par un passage de la fibre en bain bouillant de silicate de soude ou d'un autre silicate soluble. On rince ensuite et sèche.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATE A PAPIER

Procédé de préparation d'un aliment riche en albumine exempt de substance amylacée au moyen des semences de fenu grec (*avœnum græcum*). Chemische Fabrik auf actien, anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand, 98081, du 2 juin 1897.)

On concasse les semences de fenu grec qu'on débarrasse par extraction au moyen d'un solvant, éther, chloroforme, benzine ou autre analogue de l'huile qui leur communique leur odeur repoussante. L'extraction se fait à l'ébullition et doit être complétée par une seconde macération dans du solvant frais. On extrait ensuite du produit les substances extractives amères au moyen d'un autre solvant convenable, alcool ou alcool méthylique, et après récupération du solvant on sèche à basse température.

L'ordre des opérations est réversible ; on peut traiter d'abord par le solvant de l'amertume, ensuite par le solvant des matières grasses.

Préparation d'une masse cornée à base de cellulose. M. M. Rotten, à Berlin. — (Br. allemand, 98201, du 30 mai 1897.)

Dans une machine appropriée, comme un Hollander malaxeur ou triturateur, on traite une pâte de cellulose jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute apparence fibreuse. La bouillie obtenue est jetée sur filtre à vide ou passée au filtre-presse ou à l'essoreuse. On la sèche à l'air ou dans une étuve à chaleur douce. La cellulose se tasse dans ces conditions en une masse dure, un peu élastique. On peut faire varier la consistance, la couleur, etc., du produit en incorporant dans la pâte soit des corps insolubles très divisés, soit des substances solubles que l'on extrait ensuite par l'eau, après une première dessiccation.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

Table Générale par ordre Alphabétique

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1898

A

Accumulateurs. — Masse active pour accumulateurs électriques, par Hammacher, p. 104. — Nouvelle disposition d'accumulateur, par Preiss, p. 174. — Accumulateurs au plomb et zinc, par Dannert, p. 220.

Acerdol. — Nouveau sel à base de potasse et de manganèse dit « Acerdol » par Fœrster, p. 33.

Acétamidophénoxylacétamide. — Préparation de p-acétamidophénoxylacétamide au moyen de l'acide p-nitrophénoxylacétique, par Fuchs. p. 83

Acétamidophénoxylacétamidechloral. — Préparation de p-acétamidophénoxylacétamidechloral, par Fuchs, p. 83.

Acétanilide. — Procédé de préparation des acétanilide et acétotoluide, par Matheson et Cie, p. 36. — Préparation et purification de l'acétanilide, par Frerichs, p. 83. — Préparation d'acétanilide ou d'acétoluide, par Matheson et Cie, p 271.

Acétate d'alumine (combinaison d'). — Préparation de combinaisons doubles, facilement solubles et stables, d'acétate d'aluminium et d'acétate de magnésium, par Athenstœdt, p. 19.

Acétate de plomb. — Purification de l'acétate de plomb, par Ekenberg, p. 25. — Purification des solutions d'acétate de plomb contenant des produits goudronneux, par Schmidt, p. 104.

Acétonalkamines. — Préparation de dérivés acidylés des cyclobases asymétriques de la série des acétonalkamines, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 85. — Préparation de bases cycliques stables de la série de l'acétonalkamine, par Chemische Fabrik Schering, p. 86. — Préparation des deux vinyldiacétonalkamines isomères, par Chemische Fabrik Schering, p. 90. — Préparation d'acidyldérivés des cyclobases asymétriques stables de la série des acétonalkamines, par Chemische Fabrik Schering, p. 91. — Dérivés acidylés des cyclobases asymétriques stables de la série des acétonalkamines, par Chemische Fabrik Schering, p. 227 — Préparation de dérivés acidylés de la vinyldiacétonalkamine fondant à 138° C., par Chemische Fabrik Schering, p. 268.

Acétone (Dérivés de l'). — Préparation de dérivés iodés de l'acétone, par Lederer, p. 84. — Préparation des dérivés bromés de l'acétone, par Lederer, p. 270.

Acétylène. — Procédé de préparation de l'acétylène, par Pictet, p 28. — Nouveaux produits saturés d'acétylène et leur emploi comme source d'acétylène, par Barillot et Leclaire, p 33 — Purification de l'acétylène au moyen des acides minéraux et des chlorures alcalins ou alcalino terreux, par Pictet, p. 109. — L'acétylène au nouveau carbure de calcium ne se décomposant plus à l'air et produisant régulièrement du gaz à odeur agréable et pénétrante, par Meill, p 239. — Mélange d'acétylène et d'hydrogène ou de carbures plus riches en hydrogène que l'acétylène, par Macé, p. 265.

Acide acétique. — Procédé et appareil pour le traitement des résidus de compression et d'extraction de graines de fruits gras et oléagineux, de bois fournissant des extraits colorants ou des acides tanniques et de la sciure de bois, pour en extraire l'acide acétique de bois d'un haut degré, de l'alcool méthylique, du goudron de bois et du charbon, par Jœrgensen, p. 34. — Extraction de l'acide acétique de ses sels alcalins, par Plater Syberg, p. 198.

Acide benzoïque (dérivés de l'). — Séparation de l'acide p-sulfaminobenzoïque d'avec la sulfinidebenzoïque, par Stassfurter Chemische Fabrik, p. 87. — Séparation d'acide ortho anhydrosulfaminobenzoïque et d'acide parasulfaminobenzoïque, par Barge, p. 140. — Préparation d'acide aldéhydobenzoïque et de produits intermédiaires, par Société chimique des usines du Rhône, p. 272.

Acide borique. — Préparation d'acide borique et de borax, par Rickmann et Rappe, p. 175.

Acide carbonique. — Fabrication et purification du gaz carbonique destiné à la liquéfaction, par Delsemme, p. 23.

Acide chlorhydrique — Traitement des chlorures de calcium et de magnésium pour la fabrication de l'acide chlorhydrique, par Schwartz et Weishut, p. 22. — Procédé d'utilisation des résidus de fabrication de la soude à l'ammoniaque et de l'acide sulfurique avec production simultanée d'acide chlorhydrique et de sulfate de fer ou de cuivre, par Ricard, p. 36. — Préparation d'acide chlorhydrique sans arsenic, par Wylde, Kynaston et Brock, p. 176. — Préparation d'acide chlorhydrique pur, par Wylde et Kynaston, p. 262.

Acide cyanhydrique — Préparation d'acide cyanhydrique, par Salzbergwerk, p. 20.

Acide guayacolsulfonique. — Préparation d'un acide guayacolsulfonique et de ses sels, par Hoffmann, La Roche et Cie, p. 29.

Acide nitrique. — Préparation d'acide nitrique et de silicates alcalins, par Garroway, p. 107. — Régénération de l'acide nitrique et de ses produits de réduction, par Walter, p. 176.

Acide oxalique. — Préparation d'acide oxalique, par Zacher, p. 25. — Procédé pour la fabrication d'acide oxalique, par Zacher, p. 35. — Préparation de l'acide oxalique, par Goldschmidt, p. 104. — Procédé pour débarrasser les végétaux de leur acide oxalique ou pour en diminuer la teneur, par Wüstenhagen, p. 194. — Fabrication de l'acide oxalique et des oxalates, par Goldschmidt, p. 195. — Préparation d'acide oxalique, par Zacher, p. 262.

Acide phtalaldéhyde. — Préparation de l'acide o-phtalaldéhyde, par Société des usines du Rhône, p 194. — Préparation d'acide phtalal déhydique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 228.

Acide pyrocatéchine p sulfonique. — Préparation d'acide pyrocatéchine-p sulfonique par fusion alcaline des acides m-halogène phénol-p-sulfoniques, par Société chimique des usines du Rhône, p. 227.

Acides pyruviques. — Préparation d'acides nitroalphylpyruviques, par Meister, Lucius et Brüning, p. 272.

Acide sébacique. — Purification et décoloration de l'acide sébacique, par Sahlfeld, p. 180.

Acide stéarique. — Saponification des corps gras neutres et tranformation de l'acide oléique en acide stéarique, par Tissier, p. 77.

Acide sulfurique. — Préparation de l'acide sulfurique, par Blau, p. 20. — Préparation simultanée des acides sulfurique et chlorhydrique, par Schneider, p. 194.

Acides tanniques (dérivés des). — Préparation de produits de condensation des acides tanniques et de l'hexaméthylènetétramine, par Hock, p. 82.

Acide tribenzoylgallique. — Fabrication d'acide tribenzoylgallique, par Chemische Fabrik Grunau, p. 38.

Acides uriques. — Préparation d'acides uriques alcoylés, par Fischer, p. 29. — Préparation d'acides uriques alcoylés, par Bœhringer et fils, p. 83. — Préparation des acides uriques alcoylés, par Bœhringer, p. 139.

Acier. — Perfectionnement à la préparation de l'acier, par Hunt, p. 17. — Transformation de la fonte en fer malléable, par Howe, p. 18. — Procédé pour lingoter l'acier, par Mac Counel, p. 18. — Procédé pour la trempe des objets en fer et en acier, par Klatschko et Berthenson, p. 111. — Fabrication d'acier très riche en carbone dans le four Martin Siemens, par Neumann, p. 111. — Procédé d'obtention d'acier fondu au creuset, par Damer, p. 113. — Liquide pour la trempe des fers et aciers, par Talleuse et Closse, p. 159. — Perfectionnement dans la fabrication de l'acier, par De Estève Llatas, p. 160.

Acier chromé. — Production de fers et aciers chromés, par Placet, p. 104.

Acier-manganèse. — Durcissement des pièces d'acier au manganèse, par Hadfield, p. 112.

Acier-nickel. — Fabrication et application d'un alliage de fer et nickel non dilatable, par Société de Commentry et Fourchambault, p. 111. — Procédé de travail de pièces diverses fabriquées en acier au nickel, ou au cobalt, ou au manganèse, ou à un alliage de nickel, ou de cobalt, ou de manganèse, dans les proportions de 5 à 15 %, par Société de Denain et Anzin, p. 112. — Perfectionnement dans la fabrication et le traitement de l'acier ou de l'acier au nickel, ainsi que dans les appareils employés à cette fabrication, par Jamison, p. 235.

Adénine. — Préparation de l'adénine, par Bœhringer, p. 90. — Fabrication de l'adénine et des adénines alcoylées, par Bœhringer et fils, p. 191. — Préparation de l'adénine, par Bœhringer, p. 226.

Agglomérés. — Nouvel aggloméré combustible à base de tourbe, par Persson, p. 28. — Procédés permettant d'obtenir des agglomérés, par Gœrtner, p. 134.

Albumine. — Préparation d'albumine du sang, par Max Dahmen, p. 81. — Procédé pour obtenir la dissolution de l'albumine et pour la fabrication de produits albumineux en état soluble, par Bremer, p. 136. — Procédé de préparation d'un aliment riche en albumine et exempt de substances amylacées au moyen des semences de fenu grec (*avœnum grœcum*), par Chemische Fabrik Schering, p. 276.

Alcalis caustiques. — Préparation des alcalis caustiques ou carbonatés au moyen de leurs sels, par Angel, p. 19. — Production d'alcali, soufre, acide sulfureux et hyposulfite par le traitement combiné de sulfate alcalin et de plâtre, par Baranoff et Hildt, p. 38. — Régénération des alcalis de la fabrication de la pâte à papier par le procédé au sulfite ou au sulfate, par Muller, p. 107. — Perfectionnement à la fabrication des alcalis caustiques, par Worsley, p. 262. — Perfectionnement à la préparation des alcalis caustiques, par Ryan et Dyson, p. 263.

Acool. — Emploi du chrome dans les opérations industrielles de fermentation de l'alcool, par Biot, p. 46. — Procédé de vieillissement et de bonification des eaux-de-vie et alcools, par Sinibaldi, p. 150. — Perfectionnements apportés à la purification des liquides alcooliques, par Société pour l'exploitation des brevets d'invention concernant l'industrie de l'alcool, p. 150. — Obtention d'un nouvel alcool pur, bon goût, par Netchitch, p. 150. — Fabrication de l'alcool éthylique extrait de la cellulose, spécialement du bois, par Zdarck, p. 231. — Procédé de purification de l'alcool, par Maiche, p. 264.

Alcool (dénaturation de l'). — Procédé de dénaturation de l'alcool, par Jacquemin, p. 46.

Alcool éclairant. — Préparation d'alcool éclairant, par Hempel, p. 37. — Emploi de l'alcool pour l'éclairage, par Hempel, p. 265.

Alcools (rectification des). — Procédé perfectionné de rectification des alcools, par Maiche, p. 46. — Rectification des eaux-de-vie, par Paulet, p. 46. — Rectification et désodorisation des alcools, par The Electric Refining and Rectifying C° Limited, p. 46.

Alcools (vieillissement des). — Nouveau procédé de fabrication et de vieillissement des eaux de-vie, par Barbet, p. 46.

Aldéhydes. — Fabrication d'aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken, p. 139. — Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Cohen, p. 141. — Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken, p. 143. — Procédé pour condenser les aldéhydes avec les corps qui contiennent un groupe méthylène entre deux groupes négatifs, par Knœvenagel, p. 269. — Procédé pour condenser les aldéhydes aromatiques avec l'acide malonique, par Knœvenagel, p. 269. — Préparation de p-nitro-o sulfobenzaldéhyde, par Friedlander, p. 87.

Aliments. — Nouveau condiment pour faciliter l'engraissement des animaux, par Garraud, p. 77.

Alkamines. — Préparation électrolytique d'alkamines de bases acétoniques cycliques, par Chemische Fabrik Schering, p. 86.

Alliages divers. — Préparation de métaux ou demi-métaux et de leurs alliages, par Th. Goldschmidt, p. 17. — Traitement électrolytique d'alliages contenant, à côté d'argent et de plomb, du zinc ou autres métaux, par Rœsel, p. 17. — Préparation des alliages de cuivre et de fer, par Baron, p. 17. — Nouvel alliage pour tuyauterie d'eau ou de gaz, robinetterie, etc., par Fullerton, p. 18. — Nouveaux alliages, par Bull, p. 18. — Préparation d'un nouvel alliage, par Hitchcock, p. 102. — Alliages, par Bull, p. 103. — Alliages, par Van Wart, p. 103. — Alliages métalliques ayant la couleur de l'or jaune ou de l'or rouge, par Parnacott, p. 104. — Extraction d'alliages métalliques et de métaux purs par chauffage électrique, par Aschermann, p. 111. — Procédé pour l'obtention pratique d'alliages ou de combinaisons métalliques à fonctions nouvelles, par Bonneville, p. 115. — Perfectionnement dans les alliages, par Bull, p. 116. — Nouveaux alliages, par Wart, Popp et Bradley, p. 172. — Perfectionnements apportés à la fabrication d'alliages métalliques, par Tucker, Hughes et Société The Ferrico-Sodium Limited, p. 187.

Allumettes. — Masse inflammable pour allumettes, par Schwiening, p. 101. — Nouvelle composition sans phosphore servant à la fabrication des allumettes, par Braly, p. 119. — Perfectionnement apporté à la fabrication des allumettes, par Hartlaub, p. 190.

Aluminium. — Purification de l'aluminium, par Placet, p. 102. — Brasure pour l'aluminium, par Coppée, Kemplen et Griffith, p. 115. — Procédé pour la dorure, l'argenture, le platinage, le bronzage ou l'oxydation quelconque de l'aluminium et de ses dérivés, par Lenseigne et Leblanc, p. 116. — Procédé d'argenture, dorure, cuivrage et nickelage de l'aluminium, par Weil et Lévy, p. 187. — Traitement de l'aluminium par le rendu résistant et élastique en vue de ses applications industrielles, par Castanet et Michel, p. 238. — Procédé pour durcir l'aluminium, par Coppée et Kemplen, p. 261. — Procédé pour recouvrir galvaniquement l'aluminium avec d'autres métaux, par Quintaine, Lepsch et Weil, p. 261.

Aluminium (alliages d'). — Alliage d'aluminium, par Pearson, p. 114. — Nouvel alliage d'aluminium à grande résistance, par Coppée, Kemplen et Griffith, p. 115. — Nouveau bronze d'aluminium-nickel, par Secrétan, p. 237.

Aluminium (amalgames d'). — Nouveaux amal-

games d'aluminium et de magnésium, par Wolf, p. 114.

Aluminium (Soudage de l'). — Procédé pour souder l'aluminium et les alliages d'aluminium, par Barnes et Campbell, p. 18. — Fabrication de la soudure propre à l'aluminium, par Mahu, p. 113. — Soudage de l'aluminium, par Neild, Barnes et Campbell, p. 114. — Procédé de soudure pour l'aluminium, par Coppée et Kemplen, p. 261.

Amides. — Préparation de p-acétamidophénoxylacétamide au moyen d'acide p-nitrophénoxylacétique, par Fuchs, p. 223. — Préparation de p acétamidophénoxylacétamide chloral, par Fuchs, p. 223.

Amido-antipyrine. — Préparation de p-amidoantipyrine, par Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 93.

Amidon. — Traitement du sorgho et d'autres graines analogues pour l'extraction d'amidon blanc et de produits accesssoires, par Dobrin, p. 177.

Amidon (combinaisons de l'). — Préparation de combinaisons de substances amylacées ou gommeuses avec l'aldéhyde formique, par Classen, p. 25. — Combinaison de l'amidon ou des substances amylacées avec l'acétaldéhyde ou la paraldéhyde, par Classen, p. 26. — Procédé de préparation de combinaisons chimiques d'amidon et de gomme avec la formaldéhyde, par Classen, p. 34.

Amines. — Fabrication des acéto dérivés des amines aromatiques simples, par Matheson et Cie, p. 33. — Préparation d'alkamines instables non symétriques dérivées des bases acétoniques cycliques par voie électrolytique, par Chemische Fabrik Schering, p. 180. — Préparation des deux vinyldiacétonalkamines isomères, par Chemische Fabrik Schering, p. 224. — Préparation de produits de condensation des dérivés aromatiques de l'hydroxylamine avec des aldéhydes, par Farbenfabriken Bayer, p. 224.

Ammoniaque. — Purification de l'ammoniaque, par Frerichs, p. 24. — Procédé perfectionné de production d'ammoniaque, par Mechner, p. 34. — Procédé pour éliminer l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré de l'eau ammoniacale, par Friedmann, p. 40. — Procédé permettant d'obtenir un plus grand rendement d'hydrocarbures et d'ammoniaque, par Meffert, p. 141. — Production de l'ammoniaque avec les résidus de l'extraction du sucre ou de la fabrication de l'alcool avec les mélasses, par Sternberg, p. 142. — Préparation électrolytique de combinaisons azotées, en particulier d'ammoniaque et de nitrate d'ammonium, au moyen de l'azote atmosphérique, par Rithack, p. 174.

Anesthésiques. — Nouveaux anethésiques locaux, par Zimmermann, p. 181.

Anisolines. — Le second procès des anisolines, p. 49. — Réflexions sur le procès des anisolines, par M. Ch. Gassmann, p. 54.

Antifrictions. — Graisse antifriction pour robinets, par Delaunay-Belleville, p. 156.

Antiseptiques. — Préparation d'un antiseptique inodore au moyen d'urée et d'aldéhyde formique, par Goldschmidt, p. 92. — Nouveau produit antiseptique et son procédé de préparation, par Coste, p. 198. — Nouvelle préparation antiseptique à base de formol (formaldéhyde), par Oppermann et Gœrde, p. 276.

Apprêts. — Fabrication d'un produit d'apprêt à base de chlorure de magnésium, par Blumer, p. 44.

Assainissement. — Procédé et appareil pour le traitement des déchets, ordures et autres détritus, par Rissmuller, p. 232.

Azotates. — Nouveau procédé pour produire les azotates, par Knop, p. 35.

Azurage. — Azurage des fibres textiles, filées ou tissées, brutes ou manufacturées, par Société Bonnet et Floquet, p. 149.

B

Bains sulfureux. — Perfectionnement dans la production des bains sulfureux, par Ballard et Hermann, p. 197.

Baryte. — Production de l'oxyde de baryum et de l'hydrate de baryum au moyen du carbonate, par Feld, p. 138.

Baudruche. — Procédé de teinture et de glaçage de la baudruche, par Moklin, p. 147.

Benzidine (dérivés de la). — Préparation de produits de substitution halogénés de la benzidine, par Société Levinstein, p. 91.

Benzols. — Procédé pour extraire les benzols légers mélangés à des hydrocarbures lourds, par Hirzel, p. 97.

Bétons. — Nouvel aggloméré de béton de ciment, par Lefèvre, p. 135.

Beurre. — Préparation d'un beurre artificiel au moyen de margarine et d'une émulsion de jaune d'œuf avec du glucose ou un autre sucre, par Bernegan, p. 27. — Conservation du beurre frais et, en général, des substances alimentaires, par Fribarnegaray, p. 48.

Bière. — Procédé pour fabriquer soi-même la bière, par Trochmann, p. 149.

Blanchiment. — Blanchiment de tous textiles végétaux, par Perrachon, p. 40. — Fabrication d'un produit de blanchiment, par Salo Wohle et Clarke Irwing, p. 40. — Système de blanchiment par réaction à l'état naissant et intramoléculaire au sein même de la matière à blanchir, par Tabary, p. 146. — Perfectionnements apportés au blanchiment des matières textiles-végétales à l'état de filaments, de fils et de tissus, par Gardside, p. 149. — Procédé pour chlorer la laine, par Farbwerke Meister, p. 168. — Application des oxydants alcalins au blanchiment du linge et autres effets, par Frentz, p. 194.

Blende (traitement de la). — Procédé de réduction de la blende plombifère et d'autres minerais contenant du plomb, par Angel, p. 260.

Blindages. — Fabrication de blindages et autres cuirassements en acier homogène à surfaces d'impact uniformément durcies proportionnellement à l'épaisseur sans cémentation ni trempe, par Société de Denain et Anzin, p. 112. — Perfectionnement apporté à la fabrication des plaques de blindage et des projectiles, par Spencer, p. 112. — Perfectionnement dans la fabrication ou le traitement des plaques de blindage et dans les appareils destinés à cet effet, par Jamison, p. 235.

Bois (conservation du). — Procédé pour augmenter la durée de conservation du bois créosoté, par Brissonnet, p. 232.

Bois (imprégnation des). — Procédé électro-capillaire pour imprégner ou colorer des substances poreuses et notamment le bois, par Rodon et Bretonneau, p. 260. — Traitement des bois destinés à la fabrication de caisses sonores, par Zach, p. 265.

Bois incombustible. — Procédé pour rendre le bois incombustible, par Fox, p. 191.

Borax. — Préparation d'acide borique et de borax, par Rappe, p. 21. — Préparation du borax, par Masson, Gembloux et Tillière, p. 21. — Préparation du borax, par Masson, p. 105. — Fabrication industrielle du borax, par Masson, p. 141.

Bougies. — Bougies contenant des composés chlorés ou bromés, par Weinberg, p. 101.

Briquettes. — Saponification et solidification des hydrocarbures pour la fabrication de briquettes distillables et combustibles, par de Montry, p. 155. — Perfectionnement dans la fabrication des briquettes de pétrole, par Hansen Fires Syndicate, p. 189. — Préparation de briquettes, par Meyer, p. 222.

C

Café. — Torréfaction du café, par Fritler, p. 152 — Conservation du café au moyen du talc, par Gruber, p. 152.

Camphre. — Dérivés sulfonés du camphre, par Reychler, p. 144. — Préparation de camphre artificiel, par Macintosh, p. 182.

Caoutchouc. — Système de dévulcanisation du caoutchouc, par Duprez, p. 78. — Procédé pour empêcher le caoutchouc, la gutta et leurs compositions de devenir durs et cassants, par Hornung et Hansel, p. 79. — Procédé pour conserver les toiles d'enveloppage employées dans la vulcanisation du caoutchouc, par Giraud, p. 229. — Procédé pour empêcher le caoutchouc et la gutta-percha de durcir, par Hornung et Hansel, p. 229. — Perfectionnement dans les compositions de caoutchouc, gutta-percha et autres gommes, par Garnier et Prescott, p. 235. — Fabrication de feuilles compactes unies au façonnage de caoutchouc non vulcanisé, se prêtant indistinctement à la vulcanisation à chaud et à froid, par Schumacher, p. 235.

Caoutchouc (substituts du). — Caoutchouc artificiel, par Kastin, p. 157.

Carbonate de baryum. — Préparation de carbonate de baryum avec le sulfate de baryte naturel, par Lévy et Cie, p. 262.

Carbonate de soude. — Fabrication du carbonate de sodium dit « Procédé thermo chimique », par Jolicard, p. 136.

Carbonate de zinc. — Extraction du carbonate de zinc de la calamine pauvre ou des gangues de calamine, par Wojtasiewitsch, p. 103.

Carbone. — Fabrication du carbone de diamant provenant du carbure de calcium, par d'Humilly de Chevilly, p. 39.

Carbure de calcium. — Procédé pour production du carbure de calcium, par Schwartzenberger, p. 119. — Nouveau procédé de préparation du carbure de calcium, par Fontaine, p. 120. — Four destiné à la fabrication du carbure de calcium, par Savoye et de Puigaudeau, p. 190. — Mode de traitement du carbure de calcium en vue d'obtenir le carbure dit « Carbure de sûreté », par Yvonneau, p. 239.

Carbures métalliques. — Nouveau procédé pour préparer des carbides métalliques, par Deutsche Carbid und Acetylen Gesellschaft, p. 239. — Nouveau procédé de préparation des carbides métalliques, par Deutsche Carbid und Acetylen Gesellschaft, p. 240.

Caséine. — Préparation d'un composé soluble à l'eau de caséine et d'un glycérophosphate, par Muller, p. 93. — Procédé pour obtenir des préparations alimentaires ou bols nutritifs à base de caséine, par Chemische Fabrik Schering, p. 109. — Procédé pour obtenir des sels ammoniacaux de la caséine par l'action du carbonate d'ammonium avec un mélange de ces sels sur la caséine, par Société Anilinœl, p. 138. — Préparation d'aliments à base de caséine, par Chemische Fabrik Schering, p. 232. — Fabrication de produits à base de caséine, solubles dans l'eau, par Bachhaus, p. 233. — Préparation d'un aliment à base de caséine ne donnant pas de coagulum par ébullition avec l'eau, par Chemische Fabrik Schering, p. 269. — Préparation soluble à base de caséine et de glycérophosphates, par Bauer et Cie, p. 271.

Cathodes rotatives. — Perfectionnement dans la production des dépôts électrolytiques de cuivre et autres métaux sur des cathodes rotatives par The Electrical Copper C° Limited, p. 237.

Celluloïd. — Préparation de produits analogues au celluloïd, par Reid, p. 98. — Traitement du celluloïd pour le rendre ininflammable, par de Baudry d'Asson, p. 140.

Cellulose. — Préparation de cellulose, par Buhler, p. 25 — Fabrication de farine de cellulose, par Sartig, p. 141. — Procédé pour retirer de la cellulose des matières végétales telle que la filasse de jute, de ramie, de rhéa par le traitement à froid, sans cuisson, pour les usages de l'industrie textile, respectivement pour la fabrication des filés et tissus comme aussi pour le mélange avec de la laine et de la soie, par Prinz, p. 200. — Procédé pour extraire la cellulose de la fane de pomme de terre, par Leffler, p. 235. — Procédé de préparation d'une cellulose modifiée propre à la fabrication des explosifs, par Cross, Bevan et Beadle, p. 266.

Céramique. — Fabrication de céramique émaillée avec un biscuit à base de laitier recouvert d'émaux colorés, par Witt, p. 119. — Simili-céramique à base de plâtre, par Doize, p. 134. — Décoration des produits céramiques par décalque sous leur couverte, par Flemming, p. 188.

Céruse. — Préparation de carbonate basique de plomb et de quelques produits accessoires, par Chemical and Electrolytic Syndicate Limited, p. 24. — Préparation électrolytique du blanc de plomb, par Waltereck, p. 25. — Fabrication rapide, sans danger et économique de la céruse, par Buneau, p. 38. — Préparation de blancs à base de plomb et de plomb métallique au moyen de sulfure de plomb, par Alice Macdonald, p. 105. — Préparation de blanc de plomb, par Sanderson, p. 105. — Préparation de blanc de plomb, par Tatham, p. 106. — Perfectionnement à la préparation du blanc de plomb, par Sandiland, p. 107. — Fabrication de la céruse, par Sanderson, p. 143. — Fabrication électrolytique de la céruse, par Waltereck, p. 143. — Fabrication du carbonate ou du sulfate de plomb, par Eyles, Rapelye et Applegate, p. 193. — Préparation de céruse, par Crisp et Sanderson, p. 220. — Préparation de plomb métallique et de blanc de plomb au moyen de galène, par Alice Macdonald, p. 261. — Préparation de blanc de plomb, par Mac Arthur, p. 262.

Cétones. — Extraction des cétones cycliques des huiles provenant de la distillation des bois, par Kestner, p. 37.

Charbon. — Procédé pour obtenir du charbon sous forme de flocons, par Cabot, p. 101.

Charbons électriques. — Perfectionnement à la préparation des charbons pour lampes électriques, par Acheson, p. 109. — Préparation de charbons et de filaments pour lampes électriques doués d'un grand pouvoir émissif, par Douglas-Willan et Bowen, p. 265.

Cheveux (teinture des). — Teinture pour les cheveux à base de p amidodiphénylamine, par Erdmann, p. 101.

Chloral. — Produit de condensation du tannin et du chloral, par Bayer et Cie, p. 272.

Chlorate de potasse. — Fabrication du chlorate de potasse par voie électrolytique en appliquant le principe de la division des réactions, par Lacroix, p. 107.

Chlorates. — Préparation de chlorates et de perchlorates, par Landin, p. 220.

Chlore. — Procédé pour extraire le chlore des sels halogénés en solution dans l'eau, transformer le métal correspondant soit en sels oxygénés, soit en sels chloro-oxygénés, et produire avec les sulfates alcalins les sels d'hydroxydes correspondants, par Rogers, p. 138.

Chlorure de sodium (électrolyse du). — Perfectionnement dans l'électrolyse du chlorure de sodium, par Le Sueur, p. 19.

Chlorure d'ammonium. — Procédé consistant à retirer et à purifier le chlorure d'ammonium qui se trouve dans les eaux-mères d'où l'on a séparé le bicarbonate de soude dans le procédé à l'ammoniaque, par Rouma, p. 38.

Chlorures doubles. — Préparation de chlorures doubles d'aluminium et de métaux alcalins, par Cie générale « L'alumine », p. 105. — Préparation de chlorure double d'aluminium et de sodium, par Cie générale « L'alumine », p. 136. — Préparation de chlorure double d'aluminium et de sodium, par Raynaud, p. 176. — Préparation de chlorures doubles d'aluminium et d'un métal alcalin, par Cie générale « L'alumine », p. 220.

Chlorure de fer. — Procédé pour régénérer le chlorure de fer des solutions de chlorure ayant servi comme mordant, par Société Luppé et Heilbronner, p. 141.

Chlorures alcalins (électrolyse des). — Procédé pour l'électrolyse des sels alcalins halogénés, par Société de Fives-Lille, p. 141.

Chromates. — Préparation de chromates et bichromates au moyen des résidus de piles et des déchets d'oxydation chromique, par Sadtler et Hess, p. 176.

Creusets. — Procédé pour brasquer les creusets, par Wallace, p. 25.

Ciments. — Perfectionnement à la fabrication du ciment, par Lavocat et Candlot, p 134. — Perfectionnements apportés à la formation des ciments artificiels, par Merceron, Vicat, Cormier et Valla, p. 134. — Fabrication du ciment de Mœrle, par Tallandeau, p. 134. — Préparation d'un ciment applicable à la réparation de vieux édifices, à la préparation de pierres artificielles, etc , par Steiger, p. 221. — Production d'un ciment pour boucher les soufflures ou poches et les fissures des constructions métalliques, par Chemische Fabrik Zimmer et Gottstein, p. 261.

Ciments de scories. — Fabrication de ciments au moyen des scories de haut-fourneau, par Société métallurgique de Champigneulles et Neuves-Maisons, p. 263. — Perfectionnement à la fabrication du ciment de scories, par Curtin, p. 264.

Cires. — Cire artificielle pour parquets, par Meyer' p. 155.

Clairces. — Purification des clairces épuisées de raffinerie, par Gebracht et Wiechmann, p. 232.

Clichés photographiques. — Transformation directe d'un cliché photographique, calcographique ou autographique pelliculaire en reliefs photoplastiques, par Sckutowicz, p. 189.

Codéine. — Préparation de codéine, par Farbenfabriken, p. 86. — Préparation de codéine, par Farbenfabriken, p. 88 — Préparation de la codéine, par Farbenfabriken Bayer, p. 180.

Colles. — Nouveau procédé pour fabriquer des matières collantes, par Mitscherlich, p. 79. — Fabrication en grand d'une colle avec des rognures de betteraves, par Lichelbaum, p. 79. — Préparation de colle liquide, par Martens, p. 184.

Colloïdes. — Préparation d'un colloïde au moyen de la pulpe de betterave, par Eychelbaum, p. 184.

COLORANTS ARTIFICIELS

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

Classe I. — *Colorants du triphénylméthane, diphénylméthane, diphénylnaphtylméthane, etc.*

Type général $C(OH)\begin{cases} R \\ R \\ R \end{cases}$

Préparation de parafuchsine et de fuchsine au moyen de l'alcool p-amidobenzylique, par Kalle et Cie, p. 6. — Colorants de la série du bleu breveté, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 7. — Préparation de colorants du triphénylméthane solides aux alcalis, par Farbenfabriken, p. 8. — Nouveaux produits carboxylés dérivés de composés amidés ou phénoliques, ou amidés et phénoliques du triphénylméthane, par Vidal, p. 9. — Préparation de nouveaux colorants dérivés des composés carboxylés des diphénylcarbinols amidés ou hydroxylés, par Vidal, p. 9. — Nouvelle matière colorante et sa préparation, par Terreste, p. 12. — Préparation de couleurs vertes solides aux alcalis de la série du vert malachite, par Rod, Geigy, p. 56 — Préparation de couleurs de la série du vert malachite au moyen d'aldéhyde o-chlorbenzoïque, par Rod. Geigy, p. 58. — Couleurs bleues-vertes de la série du vert malachite, solides au alcalis, par Rod, Geigy, p. 59. — Matière colorante bleue du groupe du triphénylméthane, par Meyer, p. 60. — Préparation des dérivés nitrés des acides sulfoniques des dérivés méthoxylés de la série du vert malachite, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 60. — Matières colorantes vertes et vert-bleu, dérivées du triphénylméthane, par Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 63. — Matières colorantes solubles à l'alcali de la série du triphénylméthane, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 64. — Préparation de colorants de la série du triphénylméthane résistant aux alcalis, par Farbenfabriken, p. 64. — Colorants de la série des « Bleus patentés », par Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p, 73. — Manufacture de matières colorantes, par Farbenfabriken, p. 75 — Manufacture et production de dérivés du diphényléthane et du diphényléthylène, par Wahl et The Clayton Aniline C° Limited, p. 76. — Préparation de bases de la série du diphénylméthane, par Kalle et Cie, p. 88. — Matières colorantes solubles dans les alcalis, de la série du triphénylméthane, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 128. — Couleurs bleues de la série du diphényl-o-tolylméthane, par Farbwerke Meister, p. 162. — Couleurs bleues violettes de la série des rosanilines, par Chemische Fabrick Sandoz, p. 163. — Préparation de bases de la série du diphénylméthane, par Kalle et Cie, p. 164. — Préparation de matières colorantes vertes et vert bleu solides aux alcalis, dérivées du triphénylméthane, par Société de matières colorantes de Saint-Denis, p. 166. — Préparation d'acides disulfoniques de la série du vert malachite, par Farbenfabriken Bayer, p. 201. — Préparation de sulfoconjugués de la série du diphénylnaphtylméthane, par Farbenfabriken Bayer, p. 204. — Préparation de couleurs bleues et vertes, solides aux alcalis, du groupe du trialphylméthane, par Meister, Lucius et Brüning, p. 206. — Préparation de colorants de la série du trialphylméthane de nuances vertes ou bleues, solides aux alcalis, p. 208. — Préparation de couleurs bleues et vertes solides aux alcalis de la série du trialphylméthane, par Meister, Lucius et Brüning, p. 209. — Production de nouvelles matières colorantes vertes, par Hugo Weill, p. 210. — Préparation de matières colorantes de la série du triphénylméthane et de produits intermédiaires, par The Clayton Aniline C°, p 214. — Production de matières colorantes, par Farbenfabriken Bayer, p 216. — Matières colorantes de la série du triphénylméthane, solides aux alcalis, par Meister, Lucius et Brüning, p 217. — Couleurs vertes solides aux alcalis de la série du diphénylnaphtylméthane, par Geigy et C[ie], p. 242. — Couleurs du groupe du vert malachite préparées au moyen de l'acide benzaldéhyde-2-4-disulfonique, par Geigy et Cie, p. 243. — Préparation de leucobases de la série du diphénylnaphtylméthane, par Bayer et Cie, p. 244. — Colorants rouges de la série du triphénylméthane, par Jules Ville, p. 244. — Préparation de colorants bleus-verts de la série du triphénylméthane au moyen de l'acide aldéhyde o-phtalique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 245. — Préparation de nouvelles matières colorantes du triphénylméthane par condensation sulfurique des hydrols tétralcoylés avec les hydrazines aromatiques et sans oxydation ultérieure, par The Vidal fixed anilin dyes Limited, p. 248. — Production de matières colorantes, par Levinstein, p. 258. — Colorants dérivés des amidophénols, par Cassella, p. 259.

Classe II. — *Phtaléines.*

Préparation de rhodamines dialkylamidées, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 8. — Préparation de matières colorantes appartenant à la classe des méta-amido-phénolphtaléines, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 13. — Préparation de rhodaminedialcoylamides, par Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 58. — Acides anisolinesulfoniques, par Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 59. — Préparation de rhodaminedialcoylamides, par Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 60. — Préparation de nouvelles matières colorantes du groupe des phtaléines, par Société Bindschedler, p. 61. — Matières colorantes vertes tirant sur mordant, préparées au moyen des fluorescéines halogénées, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 62 — Rhodamines dialkylamides, par Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 74. — Perfectionnement dans la production de matières colorantes de la série des rhodamines, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 75. — Couleurs jaunes orangées basiques de la série des phtaléines, par Basler Chemische Fabrik Bindschedler, p. 161. — Dérivés de l'o-tolylrhodamine et de l'o-tolylrhodol, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 164. — Manufacture de matières colorantes, par Société chimique des usines du Rhône, p. 167. — Couleurs teignant sur mordants dérivées des fluorescéines substituées, par Meister, Lucius et Brüning, p. 206. — Couleurs teignant sur mordants, dérivées des résorcines-céruléines substituées par des halogènes, par Meister, Lucius et Bruning, p. 242 — Préparation de couleurs du groupe des m-amidophénolphtaléines, par Badische Anilin und Sodafabrik (2 brevets), p. 246. — Manufacture de nouvelles matières colorantes de la série des rhodamines, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 258.

Classe III. — *Colorants azoïques.*

Préparation de couleurs bleues teignant sur mordants, par Cassella, p. 4. — Préparation de nouveaux colorants disazoïques secondaires, par Farbenfabriken, p. 4. — Préparation de couleurs disazoïques au moyen de l'acide β_1-amido α_3-naphtol-β_4 sulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 5. — Préparation de couleurs azoïques au moyen des acidyldérivés de l'α_1 amido-α_2-naphtol, par Otto N. Witt, p. 5. — Transformation de l'acide nitro-amido-phénolsulfonique en couleurs monoazoiques bleues teignant sur mordants, par Gesellschaft für Chemische Industrie, p. 6. — Préparation de couleurs disazoïques primaires au moyen des acides amidobenzylsulfoniques, par Kalle et Cie, p. 6. — Préparation de couleurs disazoïques au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\alpha_2\beta_1$ disulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 7. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par Fabrique de produits chimiques ci devant Sandoz, p. 7. — Fabrication de matières colorantes disazoïques teignant le coton non mordaucé, par Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz, p. 8, — Fabrication de colorants polyasoïques teignant le coton sans mordants, par Kalle et Cie, p. 10. — Production de colorants bleus, par Farbenfabriken, p. 12. — Production de colorants bleus, par Farbenfabriken, p. 13 — Nouvelle matière colorante noire teignant sur mordants, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 13. — Nouvelles matières colorantes, par Société Levinstein, p. 14. — Perfectionnements dans la production de disazoïques primaires, par Cassella, p. 15. — Perfectionnements dans la production de colorants azoïques, par Geigy, p. 15. — Manufacture et production de nouvelles matières colorantes, par Société Levinstein, p. 16. — Perfectionnement dans la production du rouge de paranitraniline, par The Clayton Aniline Co Limited, p. 40. — Production de colorants disazoïques noirs sur la fibre au moyen de naphtylène-diamine 1 : 5 ($\alpha_1\alpha_3$ et 1 : 8 ($\alpha_1\alpha_4$), par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 41. — Procédé de teinture mi-laine en bain acide avec des matières colorantes azobasiques, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 43. — Procédé de production de combinaisons diazo stables, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 44. — Procédé de teinture en noir solide, par Petersen, p. 45. — Préparation d'une couleur disazoïque substantive mixte au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation (deux brevets), p. 56. — Préparation d'une couleur disazoïque substantive mixte au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_1 sulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 56. — Préparation de couleurs azoïques au moyen de l'acide $\alpha_1\beta_2$ naphtylènediamine β_3 sulfonique, par Kalle et Cie, p. 56. — Préparation de couleurs polyazoïques au moyen d'acides p-amidonaphtolsulfonique, par Cassella, p. 57. — Préparation de colorants polyazoïques dérivés de l'acide amidonaphtol sulfonique, par Cassella, p. 57. — Couleurs monoazoïques solides, pour laine, obtenues au moyen des diazodérivés des acides amidonaphtolsulfoniques, par Cassella, p. 57. — Couleurs disazoïques secondaires dérivées de l'acide m-diamidosalicylique, par Weiss, p. 58. — Production de couleurs polyazoïques au moyen d'acide m-phénylène ou toluylèneoxamique, par Farbwerke Friedrichsheim, p. 59. — Préparation de matières colorantes azoïques, par Rod. Geigy, p. 61. — Préparation de matières colorantes substantives, par Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 61. — Tétrazoïques nouveaux et matières colorantes qui en résultent, par Kullmann et Rapp, p. 62. — Matière colorante rouge basique, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 63 — — Production de sels diazoïques solides et stables, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 63. Préparation de matières colorantes azoïques tirant directement sur coton, par Farbenfabriken, p. 64. — Fabrication d'une diamidobase nouvelle et de matières colorantes polyazoïques qui en dérivent et teignant directement le coton, par Schneider, p. 67. — Manufacture de colorants disazoïques basiques, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 69. — Production de nouvelles matières colorantes azoïques, par Claus, Rée et Marchlewski, p. 69. — Colorant bleu pour laine, par Cassella, p. 71. — Colorants disazoïques basiques, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 72. — Perfectionnements dans la manufacture de matières colorantes, par Ashworth (deux brevets), p. 74 et 75. — Production de nouveaux colorants disazoïques sur coton, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 75. — Procédé pour stabiliser les diazodérivés employés en teinture ou impression, par Kinzlberger, p. 100. — Matières colorantes disazoïques primaires dérivées de l'acide salicylique, par Cassella, p. 121. — Couleur azoïque bleue à base d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique et d'$\alpha_1\alpha_3$ amidonaphtol, par Cassella, p. 121. — Colorants substantifs diazoïques mixtes dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p, 121. — Préparation de couleurs polyazoïques avec les acides amidonaphtolsulfoniques, par Cassella, p. 121. — Préparation de couleurs disazoïques basiques au moyen de bases amido-ammoniums, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 122. — Couleurs azoïques basiques, par Farbenfabriken, p. 123. — Préparation de couleurs azoïques au moyen d'acide β_1 éthylamido-α_3-naphtol β_4-sulfonique, par Farbwerke Mulheim, p. 123 — Couleurs trisazoïques substantives, par Cassella, p. 124. — Préparation de couleurs disazoïques au moyen de la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol, par Dahl et Cie, p. 124. — Couleur amidoazoïque dérivée de l'acide amidonaphtolsulfonique G, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 124 — Préparation de couleurs polyazoïques au moyen de l'acide $\alpha_1\beta_1$ amidonaphtol $\beta_2\beta_4$ disulfonique, par Cassella, p. 125. — Perfectionnement dans la préparation des colorants polyazoïques dérivés de l'acide p-amidonaphtolsulfonique, par Cassella, p. 125. — Procédé pour développer sur fibre un azoïque noir avec le β-naphtol et la diamidodiphénylamine, par Kinzlberger, p. 125. — Procédé pour fixer les couleurs azoïques substantives en impression, par Gernhardt, p. 126. — Procédé pour obtenir sur la laine des couleurs solides aux alcalis, au foulage et à la lumière, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 127. — Procédé pour imiter les tissus bigarrés, teints en chaîne, au moyen

de couleurs azoïques développées sur la fibre, par Dosne, p. 127. — Nouveaux dérivés polyazoïques, par Rod, Geigy, p. 128. — Colorants du bleu au vert, solubles dans l'eau, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 128. — Nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant, par Fabrique de couleurs d'aniline Gerber et Cie, p 128. — Fabrication de matières colorantes disazoïques primaires, en partant de l'acide amidonaphtolsulfonique K, par Kalle et Cie, p. 129. — Matières colorantes disazoïques noires, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 129. — Matières colorantes disazoïques teignant sur mordant métallique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 130. — Production de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 2 : 3 amidonaphtol 6 sulfonique, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 131. — Nouvelles matières colorantes polyazoïques, par Claus, Rée et Marchlewski, p. 132. — Production de nuances solubles sur coton, par Farbenfabriken, p. 145. — Nouvelles couleurs disazoïques secondaires dérivées de l'acide α_1 naphtylamine α_4-monosulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p 161. — Procédé pour développer sur fibre des nuances roses d'un colorant azoïque à base de β-naphtol et d'α_1 nitro β_1 naphtylamine, par Farbwerke Meister, p. 161. — Production d'azoïques bleus-noirs sur fibre, par Kinzlberger et Cie, p. 162. — Préparation de couleurs amidoazoïques dérivées de l'acide β-amidonaphtolsulfonique, par Farbwerke Meister, p. 162. — Préparation de couleurs amidoazoïques dérivées de l'acide amidonaphtolsulfonique G, par Farbwerke Meister, p 163. — Couleurs polyazoïques dérivées de l'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylènediamine β_3-sulfonique, par Kalle et Cie, p. 163. — Préparation de couleurs trisazoïques directes, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 164. — Couleurs disazoïques et polyazoïques préparées en partant des acidyl-m-diamines, par Farbwerk Friedrichsfeld, p. 165. — Couleurs disazoïques avec la m amidophénylglycine comme constituant, par Farbwerke Meister, p. 166. — Perfectionnement à la préparation de nouveaux colorants trisazoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ dioxynaphtaline α_2 sulfonique S, par Farbwerke Meister, p 166. — Production de matières colorantes, par Farbenfabriken Bayer, p. 167. — Perfectionnement dans la préparation de matières colorantes, par Farbenfabriken Bayer, p. 169. — Fabrication de sels diazoïques stables, par Cie française de couleurs d'aniline E. Ruch et Cie, et Ch Gassmann, p. 198. — Teinture de la laine en nuances solides au moyen de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 2, 3, diazonaphtaline 6 sulfonique, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 199. — Procédé pour produire des nuances résistantes brunes à brun noir sur les fibres en combinant le naphtol avec les combinaisons diazoïques des diamidocarbazols, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 200 — Colorants azoïques substantifs dérivés de l'acide amidophénylbenzidinesulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 201. — Couleurs substantives pour coton, préparées avec l'acide $\alpha_1\beta_4$ dioxy β-naphtoïque-α_2 sulfonique, par Basler Chemische Fabrik, p. 202. — Couleurs polyazoïques dérivées des acidyl m-diamines par Farbwerke Friedrichsfeld, p. 202. — Préparation de couleurs polyazoïques substantives dérivées de colorants nitro-azoïques, par Société de Saint-Denis, p 203. — Colorants diazoïques basiques, par Meister, Lucius et Bruning, p. 203. — Couleurs azoïques préparées avec l'$\alpha_1\alpha_3$ amidonaphtol ou ses sulfoconjugués et le diazodérivé d'un acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfonique, par Cassella, p. 203. — Matières colorantes polyazoïques, par Farbenfabriken Bayer, p. 205. — Couleurs disazoïques secondaires directes préparées avec la nitro-m-phénylènediamine, par Farbenfabriken, Bayer, p. 207. — Préparation de sels diazoïques stables sous forme solide, par Cassella, p. 208. — Couleurs amido-azoïques obtenues avec l'acide amidonaphtolsulfonique G du brevet n° 53076, par Meister, Lucius et Bruning, p. 209 — Nouveaux polyazoïques, par Société Rod, Geigy, p 209. — Transformation des diamines aromatiques primaires bidiazotables en produits monodiazotables à fonction acide et matières colorantes qui en découlent, par Prud'homme, p. 210. — Production de nouvelles matières colorantes trisazoïques teignant le coton sans mordant et donnant par développement sur la fibre des nuances bleues, par Société pour l'industrie chimique, p. 210 et 211. — Colorants polyazoïques bruns teignant le coton sans mordant, par Fabrique de produits chimiques Sandoz, p. 212. — Préparation de sels de diazoïques stables, par Cassella, p. 216. — Nouveaux colorants polyazoïques, par Claus, Rée et Marchlewski, p. 217. — Production de matières colorantes, par Farbenfabriken Bayer, p. 218. — Colorants azoïques jaunes, solides à la lumière et au lavage, par Meister, Lucius et Bruning, p. 218. — Couleurs disazoïques secondaires dérivées de l'éthényltriamidonaphtaline, par Farbwerke Friedrischsfeld, p. 243. — Colorants polyazoïques dérivés de bases amido-ammoniums, par Meister, Lucius et Bruning, p. 243. — Couleurs polyazoïques teignant directement le coton, par Hans Schneider, p. 243 — Préparation de disazoïques secondaires basiques au moyen de bases amido-ammoniums, par Meister, Lucius et Bruning, p. 244. — Préparation de colorants polyazoïques au moyen de bases amido ammoniums, par Meister, Lucius et Bruning, p. 244. — Couleurs disazoïques secondaires pour coton, dérivées de la nitro-m-toluylènediamine, par Bayer et Cie, p. 245. — Procédé pour obtenir sur fibre des teintures solides brunes et noires au moyen du naphtol et du tétrazocarbazol, par Meister, Lucius et Bruning, p. 246. — Préparation de matières colorantes disazoïques en partant de l'acide picramique, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 249. — Manufacture de nouvelles matières colorantes trisazoïques teignant le coton sans mordant, et susceptibles de fournir des nuances bleues par développement sur la fibre, par Société pour l'industrie chimique à Bâle, p 251. — Préparation d'une nouvelle base et de matières colorantes polyazoïques directes qui en dérivent, par Hans Schneider, p. 253. — Manufacture de nouveaux colorants polyazoïques, par Geigy et Cie, p. 255. — Matières colorantes vertes et bleues solubles dans l'eau, par Meister, Lucius et Bruning, p. 255 — Manufacture de colorants noirs disazoïques, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 256.

Classe IV. — *Colorants anthracéniques.*

Préparation d'une matière colorante violette-bleue au moyen de l'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 3 — Préparation d'une couleur violette-noire ou noire à l'aide d'un mélange d'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline et d'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline ; par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 3. — Préparation d'une couleur brune au moyen de l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 3. — Préparation de leucodérivés ou de couleurs azotées du groupe anthracénique, par Farbenfabriken, p. 3. — Préparation de couleurs bleues teignant sur mordants au moyen de la dinitroanthraquinone, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 4. — Préparation de leucosulfodérivés azotés du groupe anthracénique, par Farbenfabriken, p. 4. — Préparation de couleurs bleues solubles à l'eau et teignant sur mordants au moyen de la dinitroanthraquinone, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 4. — Préparation de leucodérivés azotés des couleurs anthracéniques, par Farbenfabriken, p 5. — Préparation de couleurs anthracéniques sulfoconjuguées contenant de l'azote, par Farbenfabriken, p 5. — Préparation électrolytique des oxyanthraquinones en partant de l'anthraquinone, par Weizmann, p. 11. — Préparation électrolytique de toutes les matières colorantes nitrées ou sulfurées de l'anthraquinone en partant de l'anthraquinone, par Weizmann, p. 11. — Préparation de colorants de la série de la naphtaline et contenant de l'azote, par Farbenfabriken, p. 12. — Couleurs anthracéniques bleues-vertes teignant sur mordants, par Badische Anilin und Sodafabrich, p 58. — Couleurs azotées teignant sur mordants de la série de la naphtaline, par Farbenfabriken, p 59. — Couleur bleue teignant sur mordants par réduction de l'acide dinitro-anthraquinonedisulfonique, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 59. — Leucodérivés et colorants azotés de la série de l'anthracène, par Far-

benfabriken, p. 59. — Nouveau colorant bleu de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken, p. 61. — Matières colorantes noires de la série de l'anthraquinone teignant le coton sans mordant, directement à froid, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 62. — Matières colorantes brunes et noires, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 62. — Matières colorantes solubles à l'eau, tirant du violet au bleu, dérivées de la dinitroanthraquinone, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 66. — Nouveaux colorants bleus d'anthracène, par Farbenfabriken, p. 66. — Préparation de colorants bleus tirant sur mordants au moyen des dinitroanthraquinones, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 67. — Fabrication de nouveaux dérivés de l'alizarine et de ses analogues, par Farbenfabriken, p. 68. — Manufacture de dérivés du para-amido-α-naphtol et de colorants qui en dérivent, par Otto N. Witt, p. 68. — Matières colorantes anthracéniques noires substantives, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 122. — Leucodérivés azotés des colorants anthracéniques, par Farbenfabriken, p. 122. — Couleurs anthracéniques vertes contenant de l'azote, par Farbenfabriken, p. 123. — Préparation de l'$\alpha_1\alpha_2$ dinitronaphtaline, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 125. — Préparation de couleurs bleues, teignant sur mordants, au moyen de dinitroanthraquinone, par Farbenfabriken, p. 125. — Manufacture d'acides sulfoniques de la série de la naphtaline et matières colorantes dérivées, par Léonhardt et Cie, p. 133. — Procédé de teinture en bleu par l'alizarine et les bleus diaminogènes, par Gevaert, p. 146. — Couleurs anthracéniques bleues et violettes, solubles à l'eau, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 161. — Préparation d'acide diamidoanthrarufinedisulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 162. — Colorants basiques solubles à l'eau, de la série de la naphtaline, par Gassmann, p. 166. — Manufacture d'alizarine en morceaux, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 168. — Nouvelles matières colorantes du groupe de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 168. — Transformation des dérivés de la β-naphtoquinone en dérivés de l'α-naphtoquinone, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 195. — Préparation d'anthrarufine, par Farbenfabriken Bayer, p. 205. — Préparation de sulfoconjugués des colorants amidés du groupe alizarine, par Farbenfabriken Bayer, p. 206. — Procédé pour transformer les amido-anthraquinones en oxy-anthraquinones, par Meister, Lucius et Bruning, p. 208. — Couleurs bleues de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 209. — Fabrication de nouvelles couleurs d'alizarine, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 209. — Fabrication de matières colorantes teignant sur mordants et solubles dans l'eau, dérivées des acides anthra et isoanthraflaviniques, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 213. — Nouveaux dérivés de l'alizarine et de ses analogues, par Farbenfabriken Bayer, p. 215. — Couleurs bleues dérivées de l'anthraquinone et teignant sur mordants, par Meister, Lucius et Bruning, p. 218. — Fabrication de matières colorantes dérivant de la tétranitroanthrachrysone, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 247. — Préparation de matières colorantes violettes, bleues, vert-bleu et noires pour coton, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 247. — Préparation de matières colorantes au moyen de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 248. — Production de matières colorantes pour coton, par Bayer et Cie, p. 251. — Manufacture de matières colorantes de la série de l'anthraquinone, par Bayer et Cie, p. 252. — Nouvelles matières colorantes noires dérivées de la naphtazarine, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 253. — Production de matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Bayer et Cie, p. 254. — Manufacture d'acides naphtacétoldisulfonique et de matières colorantes dérivées, par Société pour l'industrie chimique à Bâle, p. 257. — Perfectionnement dans la manufacture de dérivés de la naphtaline, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 259.

Classe V. — *Colorants aziniques (safranines, indulines, etc.)*.

Fabrication de nouveaux colorants dérivés des safranines, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 11. — Production de dérivés de diazosafranines, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 11. — Couleurs analogues aux safranines, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 58. — Colorants analogues aux safranines, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 60. — Safraninazonaphtols solubles à l'eau, par Farbenfabriken, p. 122. — Couleur azinique basique rouge, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 122. — Vert de quinizarine sulfoconjuguée, par Farbenfabriken, p. 123. — Couleurs safraninazoiques, par Cassella, p. 123. — Nouvelles matières colorantes de la série des safranines, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 129. — Nouveaux dérivés des safranines, par Farbwerke Meister, p. 167. — Nouvelles matières colorantes de la série des oxazines, par Durand et Huguenin, p. 169. — Nouvelles couleurs de la série des rosindulines, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 202. — Nouvelles couleurs de la série des rosindulines, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 203. — Préparation de couleurs solubles du groupe des indulines, par Ch. Gassmann et Société E. Ruch, p. 203. — Couleurs du groupe des rosindulines, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 204. — Couleurs du groupe des rosindulines, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 204. — Couleurs du groupe des rosindulines, par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, p. 205. — Couleurs aziniques basiques rouges et violettes, par Farbenfabriken Bayer, p. 206. — Couleurs basiques du groupe des rosindulines, par Kehrmann et Wally, p. 206. — Couleurs oxaziniques vertes acides, par Levinstein Limited, p. 208. — Nouvelles matières colorantes dérivées des oxazines et teignant du bleu violet au bleu verdâtre, par Durand, Huguenin et Cie, p. 213. — Préparation de dinitrochrysazine, par Bayer et Cie, p. 241. — Manufacture de colorants basiques dérivés des azosafranines, par Meister, Lucius et Bruning, p. 255.

Classe VI. — *Colorants thiaziniques (bleu de méthylène, etc.)*.

Préparation de la paradioxythiazine, par Vidal, p. 9. — Préparation d'une couleur bleue thiazinique, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 59. — Couleurs bleues thiaziniques, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 124. — Préparation de couleurs analogues au bleu de méthylène, par Kehrmann et Schaposchnikoff, p. 203. — Couleurs coton substantives dérivées des thiazols, par Farbenfabriken Bayer, p. 204. — Préparation d'acides oxynaphtindophénol thiosulfoniques ou de sulfures correspondants, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 207.

Classe VII. — *Colorants divers*.

Préparation d'une couleur au moyen du méthylal et de la méthylphénylhydrazine, par Goldschmidt, p. 5. — Production d'un colorant brun, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 8. — Production de nouvelles matières colorantes, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 8. — Nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordants, par The Clayton Aniline Company Limited, p. 9. — Obtention de nouveaux colorants directs, par Vidal, p. 9. — Matières colorantes directes, par Vidal, p. 10. — Matière colorante noire, par Cassella, p. 14. — Perfectionnements dans les matières colorantes, par Vidal, p. 14. — Procédé d'application des phénols, des amines et des hydrocarbures de la série aromatique dans la teinture et l'impression des fibres végétales comme substitut complet ou partiel du savon dans le lavage et le dégommage et comme produit substitutionnel ou additionnel des mordants gras employés à la préparation des tissus à teindre ou à imprimer, par Neue Augsburger Kattunfabrik, p. 42. — Procédé de teinture à froid et dans le vide de la laine, de la soie et autres matières textiles, simples ou mélangées, par les cou-

leurs diamines, les couleurs d'aniline, etc., par Floquet et Bonnel, p. 42. — Perfectionnement aux procédés du brevet 212082 du 13 mars 1891 pour teinture et impression avec l'aniline et autres amines, par Grawitz, p. 44. — Préparation de couleurs bleues au moyen de la cérulignone et des amines aromatiques, par Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, p. 60. — Diamidophénylacridines asymétriques par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 60. — Procédé pour la préparation d'un colorant noir, par Cassella, p. 62. — Colorants substantifs pour coton, par Vidal, p. 62. — Matières colorantes dérivées de l'acide anhydro-orthosulfamidobenzoique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 62. — Préparation de diamidophénylacridines asymétriques et de leurs dérivés alcoylés, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 63. — Perfectionnement dans la fabrication des matières colorantes, par Otto, p. 63. — Préparation de colorants jaunes au moyen de la benzoïne, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 64. — Matières colorantes à fonction acide, par Prud'homme, p. 65. — Fabrication de matières colorantes jaunes, résistant au lavage et à la lumière, de β-cétoaldéhydes, β-dicétones, d'acides β-cétoniques et d'éthers de ces acides, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 65. — Matières colorantes tirant sur coton, par Farbenfabriken, p. 65 — Préparation de colorants rouges acides au moyen des métamidophénols benzylés, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 67. — Perfectionnements dans la production des colorants, par Vidal, p. 68. — Perfectionnements dans la fabrication des matières colorantes, par Société chimique des usines du Rhône (deux brevets), p. 69. — Manufacture de dérivés de la série des acides indoxyliques et de matières colorantes de la série de l'indigo, par Blank, p 70. — Perfectionnement dans la production des couleurs, par Marchlewski, Willson et Stewart, p. 71. — Perfectionnement dans la manufacture de colorants pour coton, par Ashworth, p. 72. — Production d'une matière colorante brune, par Cassella, p. 74. — Teinture en bleu solide économisant l'indigo, par Cabiati, p. 99. — Teinture augmentant la solidité des nuances obtenues avec des matières colorantes données, par Blœde, p. 100. — Couleurs jaunes et jaunes brunes dérivées de la benzoïne, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 124. — Procédé de préparation de dissolutions de matières colorantes pour obtenir des couleurs d'impression avec des couleurs artificielles neutres ou basiques et l'acide lactique, par Bœhringer, p. 127. — Matières colorantes noires directes, obtenues par fusion de la dinitraniline 1 : 2 : 4 et 1 : 2 : 6 avec du soufre et des sulfures alcalins, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 128. — Noirs en poudre, applicables comme matières colorantes, par Strobentz et Fried, p 128. — Colorants se fixant sur mordants métalliques, par Gassmann et Ruch et Cie, p. 129. — Production de colorants par l'action du chlorure de soufre sur les amidophénols, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 129. — Nouvelles matières colorantes, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p 130. — Nouveaux colorants substantifs soufrés, par Vidal, p. 130. — Perfectionnement apporté à la production des teintures, par Marchlewski, Wilson et Stewart, p. 144. — Procédé pour rendre solide à la lumière le rouge de paranitraniline et analogues appliqués sur les fibres végétales et sur la soie, par Horace Kœchlin, p. 145. — Production d'articles rongés sur fond d'indigo, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 147. — Obtention de noir d'aniline d'oxydation solide, avec le concours d'acide lactique ou de lactates, par Bœhringer, p. 163. — Préparation de matières colorantes du groupe du stilbène, par The Clayton Aniline Co, p 166. — Matières colorantes dérivées de l'acide dinitrostilbènesulfonique, par The Clayton Aniline Co, p. 166, — Perfectionnements dans la production de couleurs, par Vidal, p. 168. — Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par Vidal, p. 168. — Perfectionnements dans le traitement et le fixage de matières colorantes basiques et phénoliques pour impression, par Gassmann, p. 169. — Matières colorantes allant du brun au noir, par Farbwerke Meister, p. 170. — Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par Vidal, p. 170. Procédé de teinture, à l'aide des sels du groupe du cérium, du didyme, du lanthane, approprié pour teindre les fils, les tissus et autres étoffes en soie, coton, lin, peaux, plumes, par Kosmann, p. 200. — Préparation de couleurs acides rouges au moyen de méta amidophénols benzylés, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 202. — Préparation de couleurs mordants au moyen de la dinitrodibromanthrachrysone, par Meister, Lucius et Bruning, p. 205. — Préparation de couleurs coton soufrées, par Farbenfabriken Bayer, p. 207. — Préparation de couleurs coton substantives soufrées dérivées d'acides amidosulfoniques, par Farbenfabriken Bayer, p. 207. — Production de nouvelles matières colorantes à l'aide de dérivés de la β-oxynaphtoquinone et des hydrazines, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 209. — Obtention de nouveaux colorants directs, par Vidal, p. 212. — Matières colorantes directes et leur fabrication, par Vidal, p. 212. — Fabrication de matières colorantes jaunes tirant directement sur coton, par Farbenfabriken Bayer, p. 212. — Procédé pour la préparation de l'indigo et de ses dérivés ainsi que des matières premières pour la préparation des dites substances, par Farbenfabriken Bayer, p. 215. — Manufacture de matières colorantes à fonction acide, par Prud'homme, p. 217. — Couleur brune teignant sur mordants, dérivée du gossypol, par Marchlewsky, p. 242. — Colorants soufrés noirs pour coton, par Vidal, p. 244. — Préparation de couleurs brunes teignant sur mordants au moyen du gossypol et de composés nitrosés, par Marchlewski, p. 244. — Préparation de colorants soufrés au moyen des acides naphtalinepolysulfoniques, par Kalle et Cie, p. 244. — Préparation de colorants solides à la lumière et au lavage au moyen de β dikétones, par Meister, Lucius et Bruning, p. 245. — Préparation de bases soufrées dérivées de l'alcool anhydroamidobenzylique et de ses homologues, par Kalle et Cie, p. 245. — Préparation de couleurs teignant sans mordants, par Vidal, p. 246. — Perfectionnement dans la production de matières colorantes, par Société chimique des usines du Rhône, p. 251. — Manufacture de nouvelles matières colorantes, par Levinshein, p. 252. — Manufacture d'acides aldéhydonaphtolsulfoniques ou carboxyliques et de nouvelles matières colorantes bleues ou vertes qui en dérivent, par Geigy et Cie, p. 254. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes directes, par Green et Wahl, p. 256 (deux brevets). — Nouvelles matières colorantes dérivées de l'acide paranitrodibenzyldisulfonique, par Geigy et Cie, p. 257. — Perfectionnement dans la préparation de matières colorantes et de produits intermédiaires, par Société chimique des usines du Rhône, p 257. — Perfectionnement dans la production des couleurs, par Wilson et Stewart, p 257. — Production d'une matière colorante jaune contenant du soufre, par Goldberg, Sieperman et Flemming, p 259. — Obtention de nouvelles matières colorantes pour mordants, par Gassmann, p. 259.

Classe VIII. — *Colorants produits sur fibres.*

Production de matières colorantes sur la fibre, par Farbenfabriken, p. 15. — Procédé pour la production de teintes solides sur la fibre à l'aide de colorants directs, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p 41. — Perfectionnements dans la production de matières colorantes sur fibre, par Farbenfabriken, p. 73. — Production d'un colorant noir direct sur coton, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 130. — Production sur fibre de nuances solides au moyen de colorants directs, par Cassella, p 131. — Procédé pour teindre les fibres végétales avec les laques de tannin et d'antimoine des colorants polyazoïques et des azodérivés basiques des safranines, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 132. — Procédé d'enlevage blanc et coloré sur rouge de paranitraniline et autres corps par Schlœpper et Weimer et Cie, p 144. — Production des teintes d'indigo sur fibres végétales, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 145. — Nouvelles couleurs substantives pour coton, par Farbenfabriken, Bayer, p. 165. — Matières colorantes substantives, par Société de matières colorantes de Saint-

Denis, p. 170. — Procédé de teinture en noir d'aniline, par Blœde. p. 172. — Production de nuances noires sur coton, par Farbenfabriken, p. 199. — Procédé pour la production de nuances solides sur coton, par Farbenfabriken, p. 200. — Procédé pour développer des nuances solides sur les fibres par l'action de l'acide nitreux sur les phénols et acides oxycarboniques à chaud, par Meister, Lucius et Bruning, p. 202. — Procédé pour développer des colorations brunes ou brunes-noires sur fibres au moyen du β naphtol et du tétrazodérivé du diamidocarbazol, par Meister, Lucius et Bruning, p. 204. — Procédé pour développer sur fibre une couleur azoïque rose au moyen du β-naphtol et de l'α_1 nitro β_1 naphtylamine, par Meister, Lucius et Bruning, p. 204. — Procédé de teinture au moyen de sels des métaux du groupe du cérium, par Kosmann, p. 205. — Fabrication d'articles teints en indigo avec enlevages, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 206. — Procédé pour développer des teintes bleu foncé solides sur mordants mixtes au feu et au chrome, par Rollfs et Cie, p. 208. — Perfectionnement dans la production de réserves blanches ou colorées sur fond de noir d'aniline, par Bentz, p. 215.

Classe IX. — *Produits intermédiaires (sulfonaphtols sulfonaphtylamines, etc.).*

Préparation d'acides phénylpyrotartriques, par Reiszert, p. 3. — Préparation d'amidonaphtolnitriles et d'acides amidonaphtoïques correspondants, par Cassella, p. 4. — Préparation de sels d'acides β-naphtolsulfoniques avec des diazo ou tétrazodérivés, par Farbenfabriken, p. 5. — Préparation de diacétyl-p-éthylamidophénol ou de diacétyl-p-méthyl-amidophénol, par Meister, Lucius et Bruning, p. 5. — Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Meister, Lucius et Bruning, p. 6. — Préparation d'un produit de condensation de l'acide β_1 α_4-amidonaphtol β_3-sulfonique avec la paraldéhyde (ou l'acétaldéhyde), par Frœlich, p. 6. — Préparation d'aldéhydes aromatiques consistant à chauffer les acides glyoxyliques correspondants avec une amine aromatique primaire, par Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, p. 7. — Préparation de leucodérivés servant à la production de matières colorantes de la série du bleu carmin breveté, par Cie française de couleurs d'aniline, p. 7. — Fabrication d'acides sulfoniques de la série aromatique, par Farbenfabriken, p. 8. — Fabrication d'α-naphtylamine sous forme d'un produit inaltérable et facilement diazotable, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 8. — Préparation du paramidophénol, par Vidal, p. 9. — Préparation de nouveaux dérivés chlorés ou bromés de la benzidine et de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordants qui en dérivent, par Société Levinstein, p. 10. — Fabrication d'éthers alkylés de l'acide o-sulfamine-benzoïque et d'acide o-sulfamine benzoïque anhydre, par Kolbe. p. 34. — Procédé de préparation de l'acide orthotoluolsulfonique et orthosulfobenzoïque par oxydation de l'orthothiocrésol, par Hauff, p. 40. — Préparation de dérivés de la m-naphtylènediamine, par Kalle et Cie, p. 56. — Préparation d'acides amidonaphtolsulfoniques, par Kalle et Cie, p. 56. — Préparation d'une base dichlorée dérivée de la benzidine, par Crumpsall Vale Chemical Works, p. 57. — Combinaisons doubles, stables, des diazodérivés aromatiques, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 57. — Préparation de l'acide acétanthranilique par oxydation de l'acét-o-toluide au moyen de permanganate en présence de sulfate de magnésie, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 58. — Préparation d'acides hydrazonenaphtolsulfoniques, par Gesellschaft für Chemische Industrie, p. 58. — Combinaisons des couleurs soufrées avec les sulfites alcalins utilisables dans l'impression, par Société anonyme des matières colorantes de St Denis, p. 60. — Préparation de l'acide para-dinitrodibenzyledisulfonique et des matières colorantes dérivés du stilbène, par Rod, Geigy, p. 66. — Préparation d'acides aldéhydonaphtolsulfonique et aldéhydonaphtol carboxylique, sulfocarboxylique et des matières colorantes qui en dérivent, par Rod, Geigy, p. 67. — Nouvelle base et matières colorantes dérivées, par Société Levinstein, p. 69. — Perfectionnement dans la préparation de dérivés halogénés de l'acétone, par Lederer, p. 71. — Acides sulfiniques de la série aromatique, par Farbenfabriken, p. 71. — Procédé perfectionné pour obtenir la benzine et hydrocarbures similaires, par Schultz, p. 72. — Dérivés chlorés du toluène, par Société chimique des usines du Rhône, p. 72. — Perfectionnements dans la production d'acides sulfoniques et de matières colorantes qui en dérivent par R. Holliday, p. 73. — Perfectionnements dans la manufacture des matières colorantes et nouveaux produits intermédiaires, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 74. — Préparation d'alcool anhydro-p-amidobenzylique ou m-toluylique, par Kalle et Cie, p. 82 — Préparation d'une base cristallisée fondant à 216° C. au moyen de tolidine et d'aldéhyde formique, par Kinzlberger, p. 88. — Préparation d'alcools anhydro-p amidobenzylique et anhydro-p-amidotoluylique, par Kalle et Cie, p. 89. — Préparation d'anhydro-m-méthoxy-p-amidobenzylalcool et de ses éthers homologues. par Kalle et Cie, p. 91. — Préparation de méthényldi-p-phénétidine et de méthényldi-p anisidine, par Goldschmidt, p. 91. — Préparation d'acides oxamiques de la série de la benzidine, par Farbenfabriken, p. 121. — Préparation de l'hydrure de quinizarine, par Farbenfabriken, p. 122. — Préparation de p-amidophénol, par Vidal, p. 123. — Préparation d'un acide p-diméthylamidobenzaldéhydesulfonique, par Kalle et Cie, p. 123. — Acides sulfiniques aromatiques, par Farbenfabriken, p. 124. — Préparation de diamido-éthényldiphénylamidine, par Aubert, p. 124. — Préparation simultanée de p-nitrophénétol et d'acide nitrotoluènesulfonique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 124. — Préparation d'une base cristallisée fondant à 216° au moyen de la tolidine et de l'aldéhyde formique et matières colorantes dérivées, par Kinzlberger, p. 125. — Préparation de la paranitrorthoanisidine et de la métanitrorthoanisidine ainsi que des colorants qui en dérivent, par Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, p. 130 — Produits d'oxydation de l'acide dinitrostilbènedisulfonique, par Farbwerk Mülheim, p. 161. — Produits de condensation des quinones et des phénols, par Paul Friedlaender et Blumenfeld, p. 163. — Transformation d'acides indophénolthiosolfoniques en couleurs thiaziniques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 163. — Préparation d'alcools anhydro-p amidobenzylique et anhydro-p-amidotoluylique, par Kalle et Cie, p. 164 — Préparation d'alcool anhydrométhoxy-p-amidobenzylique et d'homologues, par Kalle et Cie, p. 164. — Préparation d'amido-oxydérivés aromatiques, par Farbwerke Meister, p. 165. — Préparation d'o-nitrochlorbenzène au moyen d'un mélange d'ortho et de para-nitro-chlorbenzène, par Chemische Fabrik Griesheim, p. 165. — Perfectionnement dans la production d'aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken, p. 170. — Préparation d'acide phtalique et sulfophtalique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 181. — Produits d'oxydation de l'acide paranitrotoluène sulfonique, par The Clayton Aniline Co, p. 196. — Fabrication de l'acide métaoxybenzaldéhyde o-sulfonique, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 197. — Fabrication de l'ortho et para nitrobenzaldéhyde, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 198. — Préparation de produits de substitution halogénés de la benzidine, par Levinstein Limited, p. 201. — Préparation d'un acide azostilbènedisulfonique, par Farbwerke Mulheim, p. 201. — Préparation de produits intermédiaires pour la préparation de couleurs polyazoïques contenant deux groupes diazo actifs, par Martin Lange, p 202. — Préparation d'amidobenzylalcools mono alcoylés, par Kalle et Cie. p. 207. — Préparation d'o et de p-nitrobenzylaniline et de ses homologues, par Meister, Lucius et Bruning. p. 207. — — Procédé pour séparer l'o et le p-nitrobenzaldéhyde sous forme de combinaisons benzylidéniques des solutions aqueuses des sels des acides o et p-nitrobenzylidénanilinesulfoniques, par Meister, Lucius et Bru-

niug, p. 208. — Procédé pour séparer l'aldéhyde p-chlorbenzoïque de mélanges d'aldéhydes o et p-chlorbenzoïques avec production simultanée d'acide o-chlorbenzaldéhyhe-m-sulfonique, par Gesellschaft fur Chemische Industrie, p. 209. — Préparation de paranitroorthobenzaldéhyde et des matières colorantes qui en dérivent, par The Clayton Aniline Co, p. 243. — Production d'acides ortho et para nitrobenzylaniline sulfoniques et de leurs homologues, par Meister, Lucius et Bruning, p. 216. — Préparation d'acides oxynaphtaldéhydesulfoniques, par Geigy et Cie, p. 242. — Procédé de préparation des dérivés de substitution chlorés du toluène, par Société chimique des usines du Rhône, p. 243. — Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Bayer et Cie, p. 245. — Préparation d'acide p-dinitrobenzyldisulfonique au moyen de l'acide p-nitrotoluène o sulfonique, par Geigy et Cie, p. 245. — Transformation des acides amidobenzoylbenzoïques en combinaisons anthracéniques correspondantes, par Société françaises de matières colorantes et produits chimiques de St-Denis, p. 247. Perfectionnement apporté dans la fabrication des aldéhydes benzoïques o substituées, par Kalle et Cie, p. 248. — Fabrication d'acides penta et hexaoxyanthraquinone disulfoniques, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 249. — Production d'acides naphtacétolsulfoniques et de matières colorantes nouvelles qui en dérivent, par Société pour l'industrie chimique à Bâle, p. 250. — Production de nouveaux dérivés d'alkylhydroxyparamidobenzène, par Claus; Rée et Marchlewsky, p 253. — Production d'acides sulfiniques de la série aromatique, par Bayer et Cie, p. 255. — Manufacture d'acide paranitrobenzaldéhyde-orthosulfonique et de matières colorantes dérivées. par Green et Wahl, p. 256.

Combinaisons azotées. — Préparation de combinaisons azotées, par Néthack, p. 21.

Combustibles. — Nouveau combustible et son procédé de fabrication, par Ankiewicz, p. 189.

Composés adhésifs. — Perfectionnement dans les composés adhésifs, par Higgins, p. 78.

Composés aromatiques. — Procédé de transformation du groupe C^3H^5 (CH : CH. CH^3 ou CH^2. CH : CH^2) des composés aromatiques en groupe aldéhydique au moyen de l'ozone, par Otto et Verly, p. 268.

Corindon. — Fabrication de corindon artificiel, par Société Thermo-Industrie, p. 197. — Préparation de corindon artificiel, fondu ou fritté, par Dœllner, p. 262.

Corps flexibles. — Fabrication de corps flexibles et élastiques par voie électrolytique, par Kruger, p. 159.

Corps gras. — Préparation de corps gras iodés ou bromés stables, par Merk, p. 89.

Corps gras iodés. — Préparation de corps gras iodés et bromés stables, par Merk, p. 223.

Corps incandescents. — Filament nouveau pour lampes électriques incandescentes, par Mare, p. 30. — Nouveau procédé de préparation de supports des oxydes métalliques pour l'incandescence par le gaz, par Cie continentale d'incandescence, p. 30. — Nouveau composé pour l'éclairage au gaz par incandescence, par Ruyter-Hollius, p. 31. — Corps d'allumage par incandescence pour lumière à incandescence au gaz et procédé de fabrication permettant de l'obtenir, par Franke et Hurwitz, p. 119. — Corps à incandescence et fabrication d'un corps permettant au gaz de s'enflammer spontanément, par Mengers, Hurwitz et Franke, p. 119. — Manchons pour lumière à incandescence par le gaz, par Brachfeld, p. 189. — Corps éclairant pour l'éclairage à l'incandescence par le gaz, par Kieselwatter, p. 189. — Préparation de corps lumineux pour lumière à incandescence, par Zanetti, p. 190. — Fabrication de manchons pour becs à incandescence, par Harrisson, p. 190. — Nouvelle composition autolumineuse, par Braly, p. 239. — Composition pour corps incandescents, par Mahler, p. 265.

Cossettes (désinfection des). — Désinfection des cossettes au moyen de chaux ou d'autres agents analogues ajoutés dans la machine à râper, par Kouther, p. 26.

Coton (conditionnement du). — Perfectionnement dans le conditionnement du coton filé ou autres textiles, par Wilson et Kestner, p. 149.

Coton (teinture du). — Nouveau procédé pour teindre le coton, par Farbenfabriken, p. 132.

Coton (traitement du). — Procédé pour donner au coton le toucher du fil, par Marot et Bonnet, p. 44. — Procédé pour améliorer la fibre de coton, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 44.

Coton-collodion. — Préparation de dissolutions de coton-collodion, par Schlumberger, p. 98.

Coton-poudre. — Préparation de coton poudre, par Quinan, p. 178.

Couleurs. — Composition servant à marquer la toison des moutons, etc., par Potter, p. 136.

Couleurs (fixation des). — Procédé de fixation des couleurs dérivées de la houille, par Gassmann et Société Chimique des usines du Rhône, p. 44. — Nouveau mode de fixage des couleurs par la vapeur, par Gaydet, p. 147.

Couleurs céramiques. — Production de couleurs passées au feu sec sur de la porcelaine sans l'application d'une méthoee de combustion, par Zeh, p. 118.

Couleurs inaltérables. — Procédé pour préparer des couleurs à l'épreuve des influences atmosphériques, par Lœsner, p. 197.

Couleurs minérales. — Couleur non corrosive, préservatrice et réfractaire, par The non corrosive, preserving and fire resisting paint Co Limited, p. 32. — Perfectionnement dans la fabrication de couleurs composées de blanc de zinc et d'oxydes d'autres métaux, par Hampe, p. 37. — Préparation de couleurs minérales, par Hampe, p. 106. — Préparation de couleurs minérales au moyen de verres colorés, par Schirm et Lessing, p. 107. — Préparation de couleurs sans plomb à base de fondants au bismuth, par Peyrusson, p. 118. — Couleurs minérales à base d'oxyde de zinc et d'un autre oxyde métallique, par Hampe, p. 221.

Crin. — Préparation de crin artificiel, par Langbeck, p. 230.

Cristallisation. — Procédé pour obtenir de gros cristaux, par Bock, p. 140. — Procédé et appareil pour obtenir de gros cristaux bien développés, de substances diverses, en particulier de sucre candi, par Wulff, p. 174. — Procédé de cristallisation, par Abraham, p. 231.

Cryptomalt. — Préparation d'un ferment diastatique, dit *cryptomalt*, par Chicago Crescent Company, p. 108.

Cuirs. — Nouveau composé ferrique à oxydation intermédiaire et son application à la préparation des cuirs, par Chevallot, p. 80. — Procédé de traitement des cuirs après tannage, par Roy, p. 80. — Composition pour imprégner ou cirer les cuirs, par Lundkvist, p. 179. — Nouveau traitement pour toutes espèces de cuirs tannés donnant des produits pouvant résister à l'eau et à des solutions aqueuses, par Dreher, p. 235. — Perfectionnement dans la fabrication du cuir verni ou laqué, par Société Velvril, p. 235.

Cuir (décoration du). — Application de métaux sur cuirs, peaux, étoffes, par Decoin, p. 158.

Cuirs (teinture des). — Procédé de teinture des cuirs, par Norris, p. 96.

Cuirs factices. — Imitation de cuir, par Bowmann, p. 80. — Simili-cuir dit « Maroquine Gims » et son procédé de fabrication, par Thérin, p. 159.

Cuir sensible à la lumière. — Cuir préparé d'une manière sensible à la lumière pour la photographie, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 120.

Cuivre. — Procédé pour durcir le cuivre, par Reu-

ter, p. 19. — Préparation et purification de solutions de cuivre par Graham, p. 173.

Cuivre (alliages de). — Procédé de fabrication d'un alliage de cuivre et de fer, par Baron, p. 114.

Cuivre (traitement des minerais de). — Extraction du cuivre de ses minerais, par Burghardt, p. 102.

Cyanure de méthyle. — Préparation du cyanure de méthyle, par Vincent, p. 197.

Cyanures. — Préparation de combinaisons cyanées, par Vidal, p. 21. — Préparation de combinaisons cyanées, par Frank, p. 22. — Préparation de cyanures au moyen des carbures métalliques et de l'azote gazeux, par Beringer, p. 22. — Préparation des cyanures au moyen des carbures métalliques, par Rod, p. 23. — Extraction des composés cyanés des eaux ammoniacales du gaz ou d'autres eaux résiduelles analogues, par Lewis, p. 24. — Perfectionnement dans la production industrielle du cyanure de potassium, par Martin, p. 33. — Préparation industrielle du cyanure de potassium par l'action du ferrocyanure sur le sulfocyanure de ce métal, par Etard, p. 37. — Nouveau procédé de fabrication des cyanures alcalins et autres dérivés cyaniques, par Vidal, p. 39. — Perfectionnement à la fabrication des cyanures, par Roca, p. 135. — Procédé pour dessécher les cyanures, par Gilmour, Underwood Chemical Works, p. 221. — Préparation de cyanures, par Blackmore, p. 262. — Préparation de cyanures au moyen des sulfocyanures, par The United Alkali Co, p. 263.

D

Décoration métallique. — Nouveau genre de décoration métallique des objets céramiques, grès, porcelaine, faïence, etc., par Keller, p. 238.

Décreusage des fibres. — Procédé de décreusage et de lavage des fibres ou tissus au moyen d'amines, de phénols ou d'hydrocarbures aromatiques, par Neue Augsburger Kattunfabrik, p. 127.

Dérivés aromatiques. — Préparation de dérivés aromatiques fluorés dans le noyau, par Valentiner et Schwarz, p. 88.

Désincrustant pour chaudières, par Alfiéri, p. 191. — Désincrustant pour chaudières à vapeur et à eau froide, par Bouteille, Delmas et Fourès, p. 191.

Désinfectants. — Nouveau préservatif et désinfectant préparé avec le méthanal et procédé pour le produire, par Gœhle, p. 37. — Désinfection et conservation de substances putrescibles au moyen de sels de didyme, lanthane, yttrium, erbium et ytterbium, par Drossbach, p. 101. — Procédé de production d'agents antiseptiques préservatifs et désinfectants solubles dans l'aldéhyde formique, par Société Rotter Kreuz, p. 142. — Nouveaux désinfectants destinés à être employés seuls ou concurremment avec du savon, par Hiscott, p. 181. — Préparation désinfectante à base de formaldéhyde et d'urée, par Goldschmidt, p. 228.

Dicamphre. — Préparation d'un mélange de dicamphre et de dicamphénedione au moyen du camphre bromé, par Meister, Lucius et Bruning, p. 29.

Diméthylamidophényldiméthylpyrazolon (préparation de), par Meister, Lucius et Bruning, p. 227.

Doublé. — Double métal, laiton et cuivre, par Martin, p. 160.

Drap (imitation de). — Fabrication de substance imitant le drap, le feutre, l'ouate au moyen de la cellulose, par Wolf, p. 157.

Drèches (utilisation des). — Préparation d'une solution fermentescible au moyen des drèches de brasserie, pulpes de distilleries et autres résidus d'enveloppes de céréales, par Bailey, p. 264.

E

Eaux (épuration des). — Système d'épuration des eaux, par Devaux, p. 45. — Épuration des eaux séléniteuses et autres eaux impures, par Loiseau, p. 193.

Eaux aromatiques. — Perfectionnement au procédé de fabrication des eaux aromatiques, par Auchinachie, p. 182.

Eau de la Capitale. — Composé chimique dénommé *Eau de la Capitale* destiné à enlever la peinture sur bois et autres matières, par Lefèvre et Dœrflinger, p. 32.

Eaux-de-vie. — Procédé perfectionné réalisant simultanément la décoloration des moûts de raisin et des vins, et l'amélioration de leurs bouquets et de celui des eaux-de-vie dérivées, et préservant les vins de la maladie, par Martinand, p. 231. — Procédé de vieillissement accéléré des boissons alcooliques, par Morel de Tangry, p. 231.

Eaux industrielles. — Procédé pour éliminer les sels solubles des terres alcalines des eaux industrielles, par Schrœder, p. 223.

Eaux minérales. — Procédé de remplissage des bouteilles d'eaux minérales naturelles, par Eigel, p. 261.

Electrolyse. — Perfectionnements apportés aux procédés électrolytiques, par Chavanne, p. 138.

Emaux. — Emaux agglutinants, par Société « La Granitine », p. 188.

Emulsions. — Préparation d'une émulsion sensible, par Wandrowski, p. 230.

Encres. — Procédé de fabrication de couleurs, par Sloop, p. 130.

Enduits. — Préparation électrolytique d'enduits conducteurs de carbone ou de corps carbonés, par Cœhn, p. 261.

Engrais. — Engrais métallurgiques mixtes, par Zuaznavar, p. 45.

Enlevages. — Perfectionnements dans la décharge ou les enlevages blancs ou colorés sur rouge de paranitraniline, par Zublin et Zingg, p. 78. — Procédé pour produire des enlevages en blanc ou des dégradations sur le rouge de nitraniline ou autres couleurs azoïques insolubles, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 126. — Perfectionnements dans la production d'enlevages sur indigo, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 253.

Epreuves photographiques. — Procédé d'élimination des hyposulfites des épreuves photographiques à l'argent, par Mercier, p. 120.

Errata. — p. 171.

Essence de violette. — Préparation d'essence artificielle de violettes, par Fritsche et Cie, p. 222.

Etain. — Traitement des scories de réduction de l'étain, par Bohne, p. 172. — Extraction de l'étain des résidus de fer blanc, par Neumark, p. 220. — Traitement des minerais d'étain et d'antimoine, par Claus, p. 103.

Ethers. — Procédé pour extraire des mélanges les éthers de phénols hydroxylés, par Lederer, p. 136. — Procédé de fabrication de l'éther, par Fritsche, p. 180. — Ether opianique du diméthyléthylcarbinol, par Goldschmidt, p. 268. — Préparation d'éthers monoalcoylés au moyen des éthers dialcoylés des phénols diatomiques, par Merk, p. 29. — Procédé pour isoler les phénoléthers hydroxylés de leurs mélanges, par Lederer, p. 81. — Préparation d'éthers glycériques de combinaisons aromatiques, par Endemann, p. 181.

Etiquettes. — Production d'étiquettes émaillées sur flacons ou autres objets en verre, par Buffet et Henry, p. 263.

Evaporation des lessives de soude caustique contenant beaucoup de sel marin, par Société de Fives-Lille, p. 141.

Explosif de sûreté. — Explosif de sûreté pour les mines, par Westphalische-Anhalt-Spreng stoff Actien Gesellschaft, p. 94. — Explosifs de sûreté, par Orsman, p. 95. — Perfectionnement à la préparation des explosifs sans flamme pour mines grisouteuses, par Hamilton, p. 178. — Explosifs de sûreté, à base de

salpêtre d'ammoniaque, par Otto Frank, p. 222. — Explosif de sûreté pour mines grisouteuses, par Orsmann, p. 223. — Explosif de sûreté, par Rosenthal, p. 266. — Explosif de sûreté, par Greaves et Hann, p. 266.

Explosifs divers. — Explosif à base de charbon et de chlorate de potasse, par Von Stubenrauch, p. 94. — Poudre pour armes à feu à base de nitrocellulose, par André, p. 95. — Nouveaux mélanges explosifs, par Greaves et Hann, p. 95. — Explosifs à base de nitrocellulose, par Theodorovic, p. 95 — Nouveaux mélanges explosifs, par Greaves et Hann, p. 95. — Poudre pour armes à feu, par Volney, p. 95. — Nouvelle composition explosive, par Boyd, p. 95. — Poudre brûlant sans odeur, par Halsey et Savage, p. 95. — Explosifs préparés avec la mélasse, par Regensburger, p. 96. — Préparation de matières explosives, par Deissler, p. 117. — Nouveau genre d'explosif, par Muller, Oberlœnder, Fuchs et Gomprez, p. 117. — Nouvel explosif appelé *Prométhée*, par Jevlev, p. 117. — Explosif industriel, inoffensif et pouvant se conserver, par Stubenrauch, p. 117. — Substances explosives composées de perchlorate d'ammoniaque et de corps combustibles, par Carlson, p. 117. — Nouveaux explosifs, par Carlson, p. 178. — Nouvel explosif, par Street, p. 187. — Perfectionnement dans la fabrication des explosifs, par Maxim, p. 187. — Nouvelle matière explosive dite « oxyliquite », par Gesellschaft für Lindès Eismaschinen, p. 188. — Perfectionnement à la préparation des explosifs, par Pike et Thew, p. 222. — Explosif, par Kynoch et Cocking, p. 223. — Fabrication d'un explosif au moyen de mélasse, par Regensburger, p. 238. — Poudre à canon, par Volney, p. 238. — Poudre progressive et procédé pour sa fabrication, par les héritiers d'Alfred Nobel, p. 266. — Poudre pour mines ou armes de guerre remplaçant la poudre noire, par Westphalische-Anhaltische Sprengstoff Actien Gesellschaft, p. 266.

Explosifs nitrés. — Explosifs à base de nitroglycérine, par Sprengstoff Actien Gesellschaft, p. 94 — Nouveau procédé de gélatinisation des pyroxylines, par Stevens, p. 178. — Procédé de gélatinisation des composés nitrés, par Bielefelt, p. 178. — Explosifs à base de nitroglycérine, par Société anonyme « La Carbonite, p. 266. — Explosif à base de nitrate d'ammonium, par Bencké, p 266. — Procédé pour préparer sans danger des explosifs à base d'hydrocarbures ou phénols nitrés, par Müller, Oberlœnder, Fuchs et Compertz, p. 266.

Extraits d'organes animaux, par Reinert, p. 84. — Préparations thérapeutiques extraites d'organes, par Hoffmann, La Roche et Cie, p. 229.

Extraits tannants. — Décoloration des principes tannants à l'aide de matières oléagineuses, par Société de mouture et produits chimiques, p. 158. — Préparation industrielle des extraits pour le tannage et la teinturerie, et surtout de l'extrait de québracho, par Dufour, p. 158.

F

Fer. — Purification du fer des déchets de fer blanc, par Hermann et Woltereck, p 102. — Fabrication de fer pur par décarburation de la fonte et production simultanée de carbure de calcium, par Gin et Leleux, p. 111. — Perfectionnement apporté au traitement de minerais en vue de la fabrication de fer, de l'acier et d'autres métaux, par Strong, p. 112.

Ferrocyanures. — Transformation des sulfocyanures en ferrocyanures, par Conroy, Hurter et Brock, p. 23.

Ferro-Manganèse. — Préparation de ferro-manganèse ou de cuivre manganèse au moyen de minerais de fer ou de cuivre sulfurés, par Carl Schwartz et A. Weishut, p. 17.

Feux d'artifice. — Article de feu d'artifice inoffensif à pluie de feu blanche, par Weiffenbach, p. 188.

Fibres. — Préparation d'une fibre d'orties, par Wabuton, p. 230.

Fibres (traitement des). — Procédé perfectionné de traitement des fibres et des matières fibreuses ou textiles en vue d'en améliorer l'aspect et le fini et de faciliter l'opération de la teinture, par Schneider, p. 43.

Fibres animales. — Nouveau procédé pour parcheminer les fibres animales ou végétales, par Kœnigs, p. 80.

Fibres de bois (cuisson des). — Procédé pour raccourcir la vaporisation et la cuisson des fibres de bois ou matières fibreuses, par Temple, p. 80.

Fibres textiles. — Procédé de traitement des plantes textiles en vue d'en retirer la fibre, par Bachelerie, p. 148. — Traitement des matières textiles végétales, par Waburton, p. 148. — Perfectionnement dans la fixation des couleurs sur mordants métalliques, par Gatty et Cie, p. 276.

Fibroleum. — Fabrication d'un produit appelé *Fibroleum*, par Brigalant, p. 80.

Flegmes. — Perfectionnements aux épurateurs de flegmes et alcools bruts, par Jannet, p. 231.

Fluorures. — Préparation de fluorures, par Mills, p. 20. — Préparation de fluorures au moyen des fluosilicates ou fluoborates, par Julius, p. 23. — Transformation des combinaisons de silice et de fluor ou de bore et de fluor en fluorures ou en combinaisons de fluor correspondantes, par Reich, p. 143. — Préparation de fluorures au moyen de fluosilicates ou fluoborates, par Reich, p. 175.

Fonte. — Procédé de réduction de minerais de fer pour la production de la fonte ou de l'acier et d'autres minerais comme les oxydes de nickel, par Servais, p. 18. — Procédé pour la fabrication de la fonte malléable, par Legénisel et Walrand, p. 235. — Procédé pour recuire les pièces de fonte, par King Annealing Process Limited, p. 236.

Fourrage. — Fabrication d'un fourrage à base de sang, par Heymann et Jörensen, p. 48.

Fours électriques. — Perfectionnement aux fours électriques, par Derval, p. 159. — Four électrique, système Albert Petersson, par Société des carbures métalliques, p. 190.

Fromages. — Fromage à pâte grasse à base de beurre végétal, par Lesne et Mathieu, p. 77.

G

Galène (traitement de la). — Perfectionnement au traitement des minerais de plomb ou de zinc plombifère, par Ganelin et Block, p. 260.

Gaz comprimés. — Procédé pour empêcher la propagation de l'onde explosive dans les récipients chargés de gaz explosif comprimé, par Société française de l'acétylène dissous, p. 120.

Gaz d'éclairage à base d'acétylène obtenu par la décomposition de carbures métalliques mixtes, par Lewes, p. 28. — Nouveau gaz d'éclairage, par Mourlot, p. 119. — Production d'un gaz d'éclairage et de chauffage, par Stattler et Strejz, p. 119. — Nouvelle composition pour production d'un gaz, par Société Piatti, p. 119. — Perfectionnement à la production du gaz d'éclairage, par Young et Glover, p. 178. — Gaz pour éclairage, chauffage, etc., par Plotti et Cie, p. 265. — Préparation de gaz pour l'éclairage, le chauffage ou la production de force motrice, par Stattler, p. 265.

Gaz liquéfiés. — Utilisation de la détonation des gaz liquéfiés ou des mélanges de gaz liquéfiés dans des obus appropriés, par Dubois, p. 117.

Gélatine — Procédé de préparation et de dissolution à froid de la gélatine, par Saint-Clermont et Quignard, p. 34.

Gélatinisation. — Gélatinisation des corps nitrés, par Bielefefd, p. 94.

Géraniol. — Séparation du géraniol, du citronnellol

contenus dans les essences de roses, de géranium, de palma rosa, de citronnelle et autres, par Flatau et Labbé, p. 233.

Glande suprarénale. — Préparation d'extraits de la glande suprarénale, par Frœnkel, p. 83.

Glande thyréoïde. — Séparation des constituants actifs de la glande thyréoïde, par Hoffmann, Traub et Cie, p. 92.

Glanduline. — Extraction de la substance active des glandes bronchiques, dénommée glanduline et fabrication de pastilles à base de glanduline, par les successeurs du Dr Hoffmann, p. 82.

Globuline. — Préparation de la globuline végétale, par Kaufmann, p. 141.

Glucose. — Préparation de glucose ou de sucre d'amidon, par Pope, p. 27.

Glycérine. — Préparation de la glycérine au moyen des glycérides préalablement raffinés, par Glatz, p. 27. — Neutralisation économique des lessives glycérineuses de savonnerie, par Hennebutte, p. 193. — Purification de la glycérine en vue de son raffinage, par Jouvène, p. 196 — Procédé de saponification des graisses en acides gras et glycérine, par Twitchell, p. 221.

Gommes. — Gomme végétale remplaçant la gomme arabique, par Maestre-y-Olivares, p. 182.

Graisses. — Perfectionnement dans le traitement de la graisse, par The Patent Granulated Suet Co Limited, p. 154. — Procédé de désodorisation des graisses, par Culmann, p. 233.

Granit. — Granit métallique, par Bonnot, p. 134.

Graphite. — Préparation de graphite, par Bergmann, p. 106. — Procédé pour éliminer le graphite des cornues à gaz, par Rœdel, p. 119. — Préparation du graphite, par Bergmann, p. 194. — Préparation de graphite, par Bergmann, p. 220.

Gravure. — Plaques de verre pour la gravure, la copie sur pierre, zinc, cuivre, laiton, par Lœhler, p. 31. — Fabrication de plaques à graver le verre, par Lœhler, p. 189.

Guanidine. — Préparation de sels de guanidine, par Goldberg, Siepermann et Flemming, p. 270. — Procédé de préparation de l'oxyphenylguanidine, par Seifert, p. 275.

Guayacol (éthers du). — Préparation des éthers phosphoreux du guayacol et de la créosote, par Ballard, p. 84. — Dérivés du guaycacol et de la créosote, par Société chimique des usines du Rhône, p. 229.

Guaéthol. — Préparation du guaéthol, par Kalle et Cie, p. 91. — Préparation du guaéthol, par Kalle et Cie, p. 227.

Gutta. — Perfectionnement à la préparation de la gutta et des caoutchoucs artificiels, par Fenton, p. 155. — Epuration de la gutta et autres gommes semblables, par Von Wilmowsky, p. 155. — Extraction de la gutta au moyen de solvants, par Siemens, p. 182.

Gypse. — Traitement du gypse pour produire du marbre artificiel, par Parker, p. 134.

H

Hexaméthylènetétraminechloral. — Préparation de l'hexaméthylènetétraminechloral, par Lederer, p. 81.

Hexaméthylènetétraminetrichloral. — Préparation d'hexaméthylènetétraminetrichloral, par Lederer, p. 89.

Huiles. — Procédé de blanchiment des huiles, par Gourjon, p. 154.

Huiles minérales. — Procédé pour désulfurer les huiles minérales réfractaires, par Amend et Macy, p. 221.

Hydramines. — Séparation de bases alcooliques (hydramines) par la distillation fractionnée de leurs dissolutions, par Knorr, p. 92. — Procédé pour séparer des bases alcooliques pures, anhydres (hydramines) par distillation fractionnée de leurs solutions aqueuses, par Knorr, p. 227.

Hydrocarbures. — Procédé pour émulsionner les hydrocarbures avec l'eau, par Baumert, p 28. — Traitement des hydrocarbures liquides par un réactif en solution alcoolique en vue de leur raffinage, par Michelin et Cie, p. 156. — Production d'hydrogène carburé aromatique fluoruré en solution aqueuse, par Valentiner et Schwartz.

Hydrocotarnine. — Préparation de l'hydrocotarnine au moyen de la cotarnine, par Wolfenstein et Bandow, p. 81.

Hydrofuges. — Nouveau produit hydrofuge, par Cie française d'amiante du Cap, p. 45.

Hydrogène. — Préparation de l'hydrogène, par Schimming, p. 20. — Préparation de l'hydrogène et du gaz carbonique, par Thomson, p. 176.

I

Ignifuges. — Composition ignifuge pour l'extinction des incendies, par Raymond, p. 32. — Vernis pour rendre ignifuges les étoffes, tentures, décors de théâtre, etc., par Gill, p. 98. — Fabrication d'une substance inattaquable aux intempéries et incombustible, par Stocker, Meissner et Lander, p. 143.

Images photographiques. — Production d'images photographiques sur matières transparentes flexibles, par Schnitzler, p. 120. — Procédé pour obtenir, d'après un négatif ou un positif, plusieurs images photographiques monochromatiques se complétant pour former une image en couleurs, par Brasseur et Sampolo, p. 229.

Imido-éthers. — Préparation d'imidohydrines et d'imido-éthers correspondants, par Eschweiler, p. 267.

Impression. — Emploi de phénols, amines ou hydrocarbures aromatiques dans la teinture et l'impression des fibres végétales, comme substitut total ou partiel du savon et comme remplaçant ou adjuvant des mordants gras dans la préparation des fibres pour la teinture en rouge turc, par Neue Augsburger Kattunfabrik, p. 100. — Perfectionnement aux procédés d'impression de la soie, du coton, de la laine et d'autres substances fibreuses, ainsi que des tissus faits avec ces matières, par Kiplenz et Arnold, p. 146. — Procédé perfectionné pour l'impression, le collage et l'apprêt des fibres textiles d'origine végétale, par The Viscose Syndicate Limited, p. 198.

Insecticides. — Procédé destiné au traitement des maladies de la vigne, et en particulier du black rot, p. 31. — Composé fluoro-cuprique destiné au traitement de la vigne et autres plantes, par Surre et Gazal, p. 39. — Poudre destinée à combattre l'oïdium, par Courent, p. 45. — Composé pour la destruction des vers blancs, des courtillières, du phylloxera et des autres insectes nuisibles à l'agriculture, par Legludic. p. 45. — Antiphylloxérique, par Seltey, p. 45. — Produit chimique dit *Clemencetoleum*, pour la destruction du ver blanc, par Clemencet, p. 153. — Fabrication de phosphocarbure de calcium et son application comme insecticide, par Société industrielle du Valais, p. 153. — Engrais contre le phylloxéra, par Groc, p. 153. — Produit antiphylloxérique, par Mœbes, p. 153. — Préparation à base de savon de créoline pour détruire les pucerons, par Oehmann, p. 184. — Procédé nouveau destiné à combattre les maladies de la vigne, des plantes, oïdium, mildew, etc., par Bichon, p. 232. — Solution iodée pour usage médical, par Klever, p. 275.

Iode. — Procédé de traitement des algues pour l'extraction de l'iode, par James, p. 261.

Iodoforme. — Procédé pour stériliser l'iodoforme au moyen de la paraformaldéhyde, par Chemische Fabrik Schering, p. 84. — Combinaisons presque inodores de l'iodoforme avec les albumines, par Knoll et Cie, p. 85. — Préparation de produits d'addition de l'iodoforme avec les bases sulfurées quaternaires ou leurs sels, par Farbenfabriken, p. 92. — Préparation de produits d'addition de l'iodoforme et de bases soufrées quaternaires et de leurs sels, par Farbenfabriken Bayer, p. 228.

Iodure de bismuth. — Préparation d'un tannate d'oxy-iodure de bismuth, par Schmid, p. 272.

Ionone. — Préparation d'un nouvel isomère de l'ionone, par de Laire, p. 183.

Isoeugénol. — Fabrication de l'isoeugénol et de ses dérivés, par Bœhringer, p. 137.

Isolants. — Masse isolante et réfractaire, par Jablonski, p. 191. — Préparation d'une masse isolante pour organes d'appareils électriques, par Magdolf, p. 220. — Masse isolante et masse conductrice préparées au moyen de goudron, d'asphalte et autres substances analogues, par Lessing, p. 261.

J

Jus sucrés. — Défécation des jus sucrés dite « défécation à froid », par Ragot, p. 26. — Décoloration des jus sucrés par les agents d'oxydation et de réduction, par Ranson, p. 26 — Epuration et décoloration des jus sucrés par l'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites, par Urbain, p. 46. — Epuration des liquides ou solutions saccharines, par Meygret, p. 47. — Sulfatation barytique pour l'épuration des jus sucrés, par Bouillant, p. 47. — Epuration des jus sucrés par électrolyse après traitement préalable par la baryte, par Bouillant, p. 47. — Procédé d'épuration des jus de diffusion, dénommé séparation des jus, par Combary, p. 47. — Procédé pour produire des solutions saccharines impures, aqueuses, sans emploi d'alcool, avec des eaux de déchets concentrées dans le procédé de précipitation du sucrate de chaux, par Bœrmann, p. 48. — Epuration des jus sucrés par système de double défécation à froid, par Wackernie, p. 150. — Perfectionnements apportés aux procédés d'épuration et de décoloration des produits sucrés dans les sucreries et les raffineries de sucre de mélasse, par Loiseau, p. 151. — Procédé de décoloration et d'épuration des jus, par Manoury, p. 151. — Procédé d'épuration préalable des jus de betteraves, par Stutzer et Wernekinck, p. 151. — Procédé d'épuration des jus sucrés au moyen des silicates, par Harm, p. 151. — Procédé d'épuration des jus sucrés par la poudre de zinc, d'aluminium, ou de magnésium en présence d'alcali, par Ranson, p. 151. — Epuration de jus sucrés au moyen d'argiles riches en silice et ferrugineuses, par Harm, p. 178. — Nouveau procédé d'épuration des jus sucrés appelé carbonatation centrifuge, par Hignette, p. 231.

Jus tanniques. — Procédé pour enrichir et décolorer les jus tanniques, par Cerych, p. 33. — Perfectionnement dans le traitement des jus tanniques pour les clarifier, les blanchir ou les décolorer, par Sanford, p. 159.

Jute. — Procédé d'amélioration de la couleur de la jute, par Shearer et O'Brien, p. 44.

K

Kétones. — Procédé de préparation de phénolkétones, par Behn, p. 179.

L

Lactine. — Produit dénommé « *Lactine* » pour la conservation des matières alimentaires, par Genglaire, p. 77.

Lactoforme. — Nouveau produit appelé « lactoforme » et son procédé de fabrication, par Krische et Spittler, p. 197.

Laine. — Préparation d'un produit utilisable pour l'ensimage de la laine et pour le mordançage des tissus, par Klug et Wolff, p. 100. — Procédé de décoloration des laines de chameaux, poils de chèvre, etc., en vue de leur teinture dans les nuances les plus claires pour la fabrication des fils et tissus simili-tussah, par Lorthiors, p. 200.

Laine (chlorage de la). — Procédé de chlorage de la laine, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 126. — Procédé pour chlorer la laine, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 148.

Lait (stérilisation du). — Procédé pour stériliser et condenser le lait ou d'autres liquides altérables, par Fjelstrup, p. 27. — Procédé de conservation du lait, par Gouts et Désormeaux, p. 152. — Procédé perfectionné de conservation du lait, par Murray, p. 152. — Stérilisation du lait à froid de façon à conserver toutes les qualités du lait cru, par De Lavallée, p. 233.

Laques. — Préparation de laques noires, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 39. — Fabrication de laques de tannin antimoine de colorants polyazo et azo basiques de safranines sur fibres végétales, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 43. — Procédé pour obtenir sur la fibre végétale des laques, solides au tannin et à l'antimoine, des couleurs polyazoïques basiques, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 126.

Lessives. — Lessive Phénix perfectionnée et ses moyens de fabrication, par Picot, p. 36.

Lessives sulfitiques. — Procédé pour séparer les substances organiques des lessives du traitement sulfitique de la cellulose, par Carl Goldschmidt, p. 266.

Levure. — Préparation d'une levure permanente non vivante, par Buchner, p. 108. — Procédé de fabrication de la levure pressée, par Hatschk, p. 150. — Procédé pour pasteuriser et stériliser le beurre, par Blanchon, p. 152. — Fabrication de produits nutritifs par traitement de la levure, par Goodfellow, p. 152.

Lithiolithe. — Nouveau liant, analogue au ciment, dénommé lithiolithe, pour la fabrication d'agglomérés, pierres artificielles, etc., par Abenius, p. 221.

Lupin. — Procédé pour l'utilisation du lupin, par Schowel, p. 35.

M

Malt. — Fabrication du malt de maïs pour la préparation de la bière, par Louis, p. 46. — Procédé de mise en œuvre et utilisation des résidus de houblon et de malt de brasseries, par Krausz et Vass, p. 149.

Manchons incandescents. — Nouvelles compositions pour imprégner les manchons pour lampes à incandescence par le gaz, par Salomonow, p. 28. — Perfectionnement dans la fabrication des manchons ou corps incandescents pour lampes à gaz à incandescence, par Duke, p. 30. — Nouveau procédé de fabrication des manchons pour l'éclairage au gaz par incandescence, par Moll et Palmer, p. 120.

Marbres. — Imitation de marbres colorés, par Danielli, p. 135.

Masse cornée. — Masse cornée artificielle à base de caséine, par Hansen, p. 260. — Masse plastique pour rouleaux d'imprimerie, contenant du borax et un

corps gras, par Meyn, p. 184. — Préparation d'une masse cornée à base de cellulose, par Rotten, p. 276.

Masses cuites. — Dispositif pour la cristallisation des masses cuites préparées avec les arrière-produits, par Fölscher, p. 231.

Masse transparente. — Masse transparente incombustible susceptible d'être coulée en moules, par Cottelet, p. 194.

Matières agglutinantes. — Préparation d'une matière agglutinante au moyen des pulpes de betteraves épuisées, par Eichelbaum, p. 97.

Mégisserie. — Procédé pour mégisser les peaux, par Norris, p. 96.

Mélasses (traitement des). — Précipitation de la chaux des mélasses, par Kollrepp, p. 26. — Extraction du sucre des jus et des mélasses, par Rogers, p. 47. — Epuration des petites eaux et des mélasses de fabriques de sucre de betteraves, sucre de canne ou autres analogues, par Anders, p. 97. — Séparation du sucre des mélasses sous la forme de saccharate de baryum, par Langen, p. 103. — Perfectionnement au procédé d'extraction du sucre des mélasses au moyen de l'oxysulfhydrate de baryum, par Sternberg, p. 108. — Perfectionnement dans le procédé d'extraction des sucres des mélasses à l'aide de l'hydrosulfure de baryum, par Steinberg, p. 151. — Procédé d'appareil pour le désucrage des mélasses par l'hydroxysulfure (sulfhydrate) de baryum, par Langen, p. 221. — Procédé d'épuration des égouts de turbinage et mélasses obtenus dans la fabrication du sucre de bette ave, de canne et autres matières premières analogues, par Ander, p. 232

Mercerisation. — Procédé pour obtenir par endroits l'effet d'un lustre soyeux et durable sur coton ou sur lin par la voie de l'impression, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 41. — Procédé pour production de couleurs solides sur coton mercerisé, par Farbenfabriken, p. 42. — Procédé pour donner au coton non étiré un grand éclat soyeux, par Ahnert, p. 42. — Nouveau procédé de mercerisage des textiles végétaux pour la teinture et l'apprêt, par Bonneville, p. 45. — Procédé pour teindre et merceriser simultanément le coton, par Farbenfabriken, p. 99. — Mercerisation des tissus de coton ou de lin, par Weiss, p. 99. — Procédé pour moirer les tissus par mercerisage, par Dosne, p. 126. — Procédé ayant pour but de donner du brillant aux fibres de coton, par Dollfus-Mieg, p. 145. — Procédé pour obtenir sur fils et fibres végétales le brillant de la soie, par Société Heberlein, p. 145. — Procédé permettant de donner au coton et autres fibres végétales l'aspect brillant et le toucher de la soie, par Société Vanoutryve, p. 145. — Procédé permettant de donner aux fibres, soit en tissus, soit en écheveaux, ou sous toute autre forme, l'aspect brillant de la soie, par vaporisation en présence d'une solution alcaline concentrée, en maintenant la fibre à la longueur, et quelle que soit la manière de vaporiser, par Société Vanoutryve, p. 146. — Nouveau procédé de mercerisation, par Bonbon, p. 146. — Procédé de traitement perfectionné du coton ou autres matières végétales en tissus ou en fils, en vue de leur donner du brillant, par Société Vanoutryve, p, 146. — Procédé permettant de donner au coton l'aspect brillant de la soie, par Thate, p. 147. — Disposition pour merceriser un tissu coton en large et obtenir le brillant de la soie, par Lecomte et Deprès, p. 147. — Procédé permettant de donner aux fibres végétales un aspect soyeux, par Thomas et Prevost, p. 149. — Perfectionnement au mercerisage des fibres de coton par les lessives alcalines, par Farbwerke Meister, p. 172. — Mercerisation de fils et de fibres végétales, par Schiefner, p. 198. — Mercerisage des fibres végétales, par Farbenfabriken, p. 230. — Perfectionnement dans le mercerisage des fibres végétales au moyen de lessives alcalines, par Meister, Lucius et Brüning, p. 246. — Perfectionnement au mercerisage des fibres végétales, par Thomas et Prevost, p 276.

Métaux (électrolyse des). — Préparation pour enduire les formes et moules dans la précipitatiou électrolytique des métaux, par Stoules, p. 104.

Métaux (réchauffage des). — Procédé de réchauffage des métaux, par Deissler, p. 116.

Métaux (réduction des). — Obtention de certains métaux ou métalloïdes seuls ou alliés, par Deissler, p. 115. — Extraction des métaux de leurs minerais ou des produits de traitements métallurgiques, par Boult, p. 173. — Procédé de réduction de métaux, de métalloïdes et d'alliages, par Goldschmidt, p. 173. — Préparation de métaux, de métalloïdes et d'alliages, par Goldschmidt, p. 219. — Méthode perfectionnée pour extraire les métaux de leurs minerais ou composés oxygénés, pulvérisés ou finement divisés, par Roudlphs et Landin, p. 236.

Métaux (traitement des). — Préparation et traitement chimique de tous métaux, hormis le fer, par Cie métallurgique générale, p. 187.

Métaux nobles. — Extraction des métaux nobles des minerais réfractaires aux procédés ordinaires d'amalgamation et de cyanuration, par Woolford, p. 173.

Méthylphénmorpholine. — Fabrication d'une méthylphénmorpholine, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, p. 92. — Fabrication d'une méthylphénémorpholine, par Cie parisienne des couleurs d'aniline, p. 140. — Préparation d'une méthylphénemorpholine, par Meister, Lucius et Bruning, p. 229.

Minerais mixtes. — Perfectionnement apporté au traitement des minerais mixtes, mattes ou analogues et aux fourneaux qui s'y rapportent, par Armstrong, p. 116. — Nouveau mode de traitement des minerais mixtes, blendo-galéno-cuivreux, par De Becchi, p. 160. — Procédé de traitement des minerais complexes contenant du fer, du plomb, du cuivre et du zinc, par Jacob, p. 237. — Procédé de traitement de minerais complexes, par Armstrong, p. 261.

Minerais réfractaires (traitement des). — Extraction des métaux de minerais réfractaires, par Wallace, p. 18.

Minerais sulfurés (traitement des). — Traitement de minerais sulfurés, par Mohr, p 18. — Traitement des minerais sulfurés et séparation du zinc d'avec le plomb et d'autres métaux, par Mohr, p. 103. — Traitement des minerais sulfurés, par Sinding-Larsen, p. 103. — Procédé perfectionné de traitement des minerais sulfurés mélangés, par Ketchum, p. 236.

Mordançage — Procédé perfectionné de mordançage de la laine et d'autres fibres animales, par Bœhringer, p. 16. — Mordançage de la laine au moyen d'acide borylsulfurique ou de ses sels, par Eberle, p. 127. — Procédé pour mordancer et teindre la laine, caractérisé par l'emploi d'acide borosulfurique, par Eberlé et Cie, p. 146. — Nouveau mode de mordançage des tissus, par Marot et Bonnet, p. 199. — Procédé de mordançage et de teinture des fibres animales, par Amend, p. 200. — Nouveau procédé de mordançage, par Oakes, p. 230. — Perfectionnement au mordançage des fibres végétales, par Liebmann et Kerr, p. 276.

Mordants. — Mordant pour fibres végétales, par Bœhringer, p. 16 — Procédé pour fixer les mordants métalliques sur les fibres ou autres supports, par Ashworth, p. 100.

Morpholines. — Préparation directe des morpholines au moyen des diméthylamines, par Knorr, p 87.

Moûts. — Conservation des moûts, par Grœger, p. 46. — Procédé de fabrication du moût au moyen de la farine de malt, par Schmitz, p. 149.

Mucédinées. — Saccharification et fermentation par les mucédinées, par Colette et Bordin, p. 46.

Musc — Nouveau procédé de préparation du musc

artificiel, par Schmid, p. 78. — Préparation de musc artificiel, par Gretsch et Mayer, p. 110. — Préparation de musc artificiel, par Donesmann, p. 182. — Musc artificiel, par Blaile, p. 183 — Perfectionnement dans la fabrication du musc artificiel, par Société de Thann et Mulhouse, p. 234.

N

Naphtaline. — Préparation d'homologues de la naphtaline au moyen des huiles minérales, par Tamman, p. 85.

Nickel. — Précipitation du cobalt et du nickel par le zinc, par Grosse-Bohle, p. 101. — Perfectionnement dans le traitement des minerais de nickel en vue de l'extraction du nickel et la production d'une matière colorante à l'oxyde de fer, par Storer, p 160. — Perfectionnement aux appareils pour le traitement des minerais de nickel au moyen de l'oxyde de carbone, par Ludwig Mond, p. 172. — Extraction du nickel de ses minerais, par Storer, p. 220 — Précipitation du cobalt et du nickel par le zinc, par Grosse-Bohle, p. 236. — Procédé de traitement des minerais de nickel silicatés, par Raymond et Pardon, p. 236.

Nickelage. — Procédé d'application de feuilles de nickel par voie galvanique sur des surfaces en matières quelconques telles que : papier, carton, toile, acier, soie, etc., par Landauer, p. 237.

Nicotine. — Extraction de la nicotine et d'autres alcaloïdes volatils analogues, par Lloyd, p. 181.

Nitrate d'ammoniaque — Préparation de nitrate d'ammonium et de sels de sodium, par Fairley, p. 23. — Perfectionnement dans la fabrication et la purification de l'azotate d'ammoniaque, par Fairley, p. 33. — Préparation de nitrate d'ammonium, par Fairley, p. 105. — Production et purification du nitrate d'ammonium, par Lemnox, p. 106. — Séparation et purification du nitrate d'ammoniaque, par Lemnox, p. 142. — Préparation de nitrate d'ammonium avec production concomitante de soude caustique, par Johnson, p. 262. — Préparation de nitrate d'ammonium et d'alcali caustique, par Garroway, p. 263.

Nitrites. — Préparation de nitrites alcalins, par Vereinigte Chemische Fabriken, p. 23. — Préparation de nitrites alcalins, par Paul, p. 24. — Nouveau procédé de décomposition des nitrates alcalins ou alcalino-terreux en nitrites et ammoniaque, par Taquet et Belleville, p. 39. — Préparation du nitrite de sodium au moyen du nitrate, par de Becchi et Thibault, p. 104. — Perfectionnement dans la fabrication du nitrite de soude, par de Becchi et Thibault, p. 139. — Préparation des nitrites alcalins ou alcalino-terreux, par John et Angus Mac Gougan, p. 195. — Préparation du nitrite de sodium au moyen de nitrate, par De Becchi et Thibault, p. 220. — Préparation de nitrite alcalin au moyen du nitrate et d'oxyde ferreux, par Chemische Fabrik Grunau, p. 263.

Nitrocellulose. — Préparation de nitrocellulose, par Liebreck, p. 94. — Préparation de nitrocellulose, par Liebreck, p. 178. — Purification des nitrocelluloses, par Stevens, p. 266.

Nitrochlorbenzène. — Séparation de l'o-nitrochlorbenzène d'un mélange d'ortho et de paranitrochlorbenzène, par Chemische Fabrik Griesheim, p. 87.

Nitrophosphates. — Fabrication de nitrophosphate, par Coignet et Cie, p. 232.

Noir animal. — Revivification du noir animal épuisé, par Lux, p. 96.

Noir d'acétylène, par Hubou, p. 195.

O

Œufs. — Procédé de conservation des œufs, par Rover, p. 233.

Or (traitement des minerais d'). — Traitement des minerais aurifères et argentifères, par Burfeind, p. 18. — Extraction de l'or de ses minerais, par Majert, p. 18. — Extraction de l'or ou d'autres métaux de leurs minerais, par Fraser, p. 102. — Nouveau procédé d'extraction de l'or, de l'argent et autres métaux de leurs minerais et autres produits, par Baxerès-Torrès, p. 113. — Extraction de l'or et du platine de leurs minerais, par de Rigaud, p. 114. — Enrichissement chimique des minerais d'or et d'argent par élimination à l'état soluble de l'argent, de l'antimoine et concentration du minerai restant, par Société de traitement de l'or combiné, p. 160. — Extraction de l'or et de l'argent de leurs minerais, par Keith, p. 173. — Traitement de minerais réfractaires contenant de l'or, de l'argent et d'autres métaux, par Campbell, p. 219. — Traitement de minerais d'or contenant de l'argent ou du cuivre, par Etard, p. 219. — Préparation d'une liqueur pour extraire l'or des minerais réfractaires, par Stephens, p. 219. — Procédé humide d'extraction de l'or de minerais d'or ou minerais épuisés, par Lundstrom, p. 236. — Extraction de l'or et de l'argent à l'état fin contenus dans les minerais, métaux et produits métallurgiques aurifères et argentifères et la récupération concomitante de tous les produits chimiques mis en œuvre, par Soulage, p. 237. — Procédé d'extraction de l'or ou d'autres métaux de leurs minerais, par Steadfield, p. 260. — Extraction de l'or de ses minerais, par Wichmann, p, 260.

Orthochlorophénol. — Production industrielle de l'ortho-chlorophénol, par Flamand, p. 39.

Orthotoluolsulfochlorure. — Procédé d'épuration de l'orthotoluolsulfochlorure, par Majert et Ebers, p. 37.

Os (imitation d'). — Procédé d'imitation d'os, de corne, etc., par Griessmayer, p. 36.

Oxazolides. — Préparation de bromoxazolide et de chloroxazolide au moyen des o acétyl-p-halogène-phénols et de la phénylhydrazine, par Claus, p. 90. — Préparation de bromoxazolide ou de chloroxazolide au moyen des o-acétyl-p-halogènephénols et de la phénylhydrazine, par Claus, p. 225.

Oxycellulose. — Préparation d'oxycellulose et ses diverses applications, par Société anonyme des mines de Yauli, p. 139.

Oxyde d'étain. — Traitement de l'oxyde d'étain à l'état de poudre, de boue ou de pâte, par Von der Linde, p. 136.

Oxyde de fer. — Préparation d'oxyde de fer magnétique, par Peak, p. 261.

Oxydes. — Fabrication d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxydules par l'électrolyse, par Strecker, p. 143.

Oxydifuge. — Produit d'imperméabilisation dénommé « Oxydifuge » par Delbeke, p. 195.

Oxygène. — Préparation industrielle de l'oxygène et de l'azote, par Etard, p. 34. — Procédé et appareil pour l'extraction de l'oxygène de l'air atmosphérique, par de Villepigue, p. 175.

Oxypurines. — Fabrication des oxypurines et de leurs dérivés alcoylés en partant de la trichloropurine, par Bœhringer et fils, p. 192.

Ozone. — Solutions ozonées à usage médical, par Spranger, p. 180. — Préparation de solutions concentrées d'ozone, par Langheld, p. 182. — Procédé et appareil pour la fabrication des solutions concentrées d'ozone, par Springer, p. 196.

P

Papier. — Fabrication de la pâte à papier au moyen de la tourbe, par Von Feszki, p. 157. — Fabrication d'une matière fibreuse pour papier au moyen de la tourbe, par Zzchörner, p. 158. — Procédé de couchage du papier, des tissus et des matières textiles, par Gérard et Bittner, p. 199.

Papiers à copie. — Préparations de papiers à copie directe, inaltérables, offrant un maximum de sensibilité pour les rayons les moins réfrangibles du spectre, par Actien Gesellschaft fur Anilin Fabrikation, p. 230.

Papier buvard. — Préparation de papier buvard, de papier ou de carton à filtrer, par Wolf, p. 177.

Papiers imperméables. — Fabrication de papiers, tissus ou autres matières analogues à l'épreuve de l'eau, par Scheufelin, p. 144.

Papiers photographiques. — Préparation de papiers gélatinés au sel haloïde d'argent à surface mate, par Neue photographische Gesellschaft, p. 99. — Préparation de papiers photographiques inaltérables pour copies directes, possédant un maximum de sensibilité pour les rayons les plus réfrangibles du spectre, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 123.

Papprolithe. — Nouveau produit dénommé « *Papprolithe* » pour le revêtement sans solution de continuité des planches, plafonds, toitures, etc., par Kramer, p. 32.

Parfumerie. — Poudre épidermine destinée à donner à la peau un velouté, par Dupond, p. 78.

Parfums. — Nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs, par Société Espinasse, p. 78. — Procédé de préparation d'un parfum dérivé de la triacétonediamine, de la triacétonamine ou de leurs dérivés n alcoylés, par Chemische Fabrik Schering, p. 110. — Procédé d'extraction du parfum des fleurs, par Espinasse et Fichlin, p. 110. — Préparation d'un parfum au moyen de la triacétone diamine, de la triacétonamine ou de leurs dérivés alcoylés, par Chemische Fabrik Schering, p. 224.

Pâte décorative. — Nouveau système de pâte et ses applications à la décoration extérieure, par Brillon, p. 32.

Pâtes céramiques. — Perfectionnement dans la production de pâtes céramiques, par Schirm et Lessing, p. 118.

Pâtes inflammables. — Procédé destiné à augmenter l'action de l'hyposulfite de plomb employé comme agent composant d'une pâte inflammable, par Gurovits et Bals, p. 239.

Platine. — Procédé électrolytique pour produire la patine ou le vert de gris artificiellement, par Lissmann, p. 116.

Pavage. — Composition pour pavage, dallage et isolement dite « Pavimentum Brousse », par Brousse, p. 191.

Peaux. — Chromage des peaux, par Benda, p. 80. — Traitement préalable et épilage des peaux destinées au tannage, par Peirson, p. 96. — Conservation des peaux, par Scott, p. 158. — Traitement des peaux d'agneaux ou de chevreaux pour leur donner un aspect velouté, par Théphonnet, p. 159. — Perfectionnement dans les procédés d'épilation des peaux, par Holmes, p. 235.

Peinture pour bois. — Peinture applicable spécialement aux bois qu'on veut préserver de la pourriture, par Hamilton, p. 182.

Pellicules photographiques. — Procédé pour rendre incombustibles les pellicules photographiques et les produits en celluloïd en général, par Agonowski, p. 188.

Pétroles (raffinage des). — Raffinage des hydrocarbures, notamment des pétroles, huiles de schiste et analogues, par Schiller, p. 28.

Pétroles (raffinage des). — Raffinage des pétroles réfractaires aux procédés d'épuration habituels, par Moore, p. 23. — Désinfection des pétroles, par Henry, p. 156. — Perfectionnement dans le raffinage des pétroles, par Smith, p. 234. — Procédé de désulfuration des pétroles, par Colin, p. 265. — Procédé pour désodoriser et épurer le pétrole, par Bragg, p. 265.

Pétrole (solidification du). — Procédé pour solidifier le pétrole, par Luedeke, p. 28.

Phénétidine (dérivés de la). — Produit de condensation de la p-phénétidine et du furfurol, par Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, p. 225. — Préparation de méthényl di p-phénétidine et de méthényl di-p anisidine, par Goldschmidt, p. 227. — Préparation de produits de condensation de la p phénétidine avec le glucose et le galactose, par Claus et Rée, p. 269.

Phénolkétones. — Préparation de phénolkétones, par Behn, p. 87.

Phorone (dérivés de la). — Dérivés hydroxylamines de la phorone, par Chemische Fabrik Schering, p. 93. — Préparation des dérivés de la phorone avec l'hydroxylamine, par Chemische Fabrik Schering, p. 267.

Phosphates. — Préparation de phosphate soluble, par Stead, p. 97. — Procédé pour fabriquer des phosphates alcalins, par Société Buchner, p. 136. — Préparation de phosphate de sodium au moyen des phosphates d'alumine naturels, par Poole, p. 177.

Phosphore. — Préparation électrolytique du phosphore, par Strehlenert, p. 24. — Procédé nouveau de fabrication du phosphore au four électrique au moyen de phosphates naturels ou de scories de déphosphoration, par Gin et Leleux, p. 35. — Nouveau procédé de fabrication du phosphore donnant comme sous-produits de l'acétylène et de l'hydrogène, par Collardeau, p. 35. — Procédé électrolytique de préparation du phosphore, par Boblique, p. 37.

Photochromie des métaux, par Sturm, p. 187.

Photographie. — Révélateur photographique, par Hauff, p. 30. — Procédé pour produire des photographies en or, argent ou autres métaux sur des surfaces polies ou autres, par Metallic Photo Printing Syndicate, p. 188.

Photographie en couleurs. — Fabrication de photographies colorées, par Selle, p. 99. — Perfectionnement dans les procédés de photographie en couleur, par Dugardin, p. 238.

Photographies en relief. — Procédé pour produire et monter des photographies en relief, par Marceau, p. 184.

Pierre artificielle. — Masse pierreuse artificielle, par Denner, p. 31. — Procédé de fabrication de pierres artificielles, par Kléber, p. 31.

Piles. — Traitement des liquides épuisés des batteries galvaniques, par Walker, p. 174.

Pipérazine. — Nouveaux sels et dérivés de la pipérazine, par Kœlliker, p. 180. — Préparation de pipérazine, par Chemische Fabrik Schering, p. 271.

Pipéridine (dérivés de la). — Préparation de combinaisons organo-métalliques des γ-oxypipéridines, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 89. — Nouveaux dérivés de la pipéridine, par Turner, p. 275.

Placage des métaux. — Procédé pour plaquer les métaux dont le point de fusion est plus bas que celui des métaux à y appliquer, par Dunkelsbuhler, Wuchwitz et Sœttler, p. 2:6.

Plaques photographiques. — Préparation de plaques ou feuilles de gélatine insolubles ou peu solubles dans l'eau chaude, par Chemische Fabrik Schering, p. 98. — Plaques et papiers photographiques préparés au moyen d'albumines végétales extraites de semences de céréales et solubles dans l'alcool, par Jolles, Lilienfeld et Cie, p. 183. — Nouvelles plaques ou pellicules sensibles ainsi que le mode de les produire et de développer, fixer et virer les épreuves, par Forter, p. 188.

Plâtre. — Nouveau procédé de fabrication d'un plâtre ciment, par Majewski, p. 135.

Plomb. — Procédé d'électrolyse donnant du plomb très divisé, par Clark, p. 173.

Plomb (Traitement des minerais de). — Application des procédés de chloruration sèche à la purification des minerais de plomb contenant de l'arsenic, de l'antimoine ou du zinc et au traitement direct des blendes, par Rivière de la Souchère, p. 113. — Perfectionnement dans le traitement du plomb sulfuré associé à d'autres métaux, par Ellershausen, p. 114. — Production d'un nouveau composé de plomb et son application au traitement des minerais de plomb, par Société d'exploitation des brevets Mac Donald, p. 114. — Nouveau procédé de décomposition des minerais de plomb et de zinc plombifères, par Gasselin, p. 115. — Perfectionnement dans le traitement des minerais de plomb sulfuré avant leur fusion, permettant d'obtenir de l'acide sulfureux, par Huntington et Heberlein, p. 115. — Perfectionnement dans le traitement des minerais de sulfure de plomb, par Ganelin, p. 237.

Poivre. — Nouveau condiment, dit « *Poivre Mariétal français* », par Rebeillard, p. 48.

Polysulfures. — Préparation de polysulfures, par Von Schenk, p. 24.

Porcelaine. — Fabrication de porcelaine ou biscuit platiné pour appareils de chimie, par Von Helmoltd, p. 25. — Procédé de décoration de la porcelaine, par Zeh, p. 177.

Potasse. — Préparation de potasse bleutée, par André, p. 35.

Poudres de mine. — Poudre de mine, par Fulöp et Lachowic, p. 187.

Poudres-éclair. — Poudres-éclair au magnésium, par Schwartz, p. 183.

Poudres sans fumée. — Poudre sans fumée, par Schüpphaus, p. 95. — Poudre sans fumée, par Harlington, Halsey et Chauncey Savage, p. 222. — Poudre sans fumée, par Pirsch, p. 233.

Procès Levinstein contre les Farbwerke de Hœchst, p. 241.

Produits alimentaires (conservation des). — Procédé et composition pour la conservation de toutes sortes de viandes, poissons, volailles, gibier, sans emploi du froid, par May, Kuhne et Drucker, p. 48. — Conservation des matières alimentaires par le procédé Rosenstiehl, par Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St Denis, p. 48. — Nouveau procédé de conservation des matières alimentaires de toutes sortes, par Ghinozzi, p. 233. — Procédé de conservation des substances alimentaires au moyen du soufre, par Wohl et Heinzerling, p. 264.

Produits à polir. — Nettoyage des objets en fer et en acier, par Fœche, p. 31. — Poudre pour nettoyer, par Legludic, p. 31. — Nouvelle composition pour nettoyer les métaux, dénommée le « *Brillant soldat* », par Richner, p. 32. — Procédé de préparation d'une matière polissante par des moyens céramiques, par Sehirm et Lessing, p. 35.

Produits imperméables. — Nouveau produit imperméable, transparent, translucide ou opaque et ses procédés de préparation en feuilles ou bandes continues ou non, par Bittner et Villedieu, p. 134.

Pseudo-ionone. — Nouveau corps dénommé *pseudoionone* et ses diverses transformations avec leur application industrielle, notamment en parfumerie, par Tiemann, p. 234.

Pulque mexicano. — Procédé chimique de fabrication d'un produit dit « Pulque mexicano », par Calleja, p. 231.

Purification des sels. — Procédé pour la purification des sels, par Baker, p. 175.

Purine (dérivés de la). — Préparation de di-chloroxypurines alcoylées, par Bœhringer, p. 38. — Préparation de trichlorpurine, par Bœhringer, p. 89. — Préparation des aminodérivés et des dérivés hydraziniques de la purine, par Bœhringer, p. 90. — Fabrication de trichloropurine, par Bœhringer, p. 137. — Fabrication des amines dérivées de la purine, par Bœhringer, p. 142. — Préparation de dichloroxypurines alcoylées, par Bœhringer, p. 225. — Amino et hydrazine dérivés de la purine, par Bœhringer, p. 226. — Préparation de mono et de dioxypurine ainsi que de leurs dérivés alcoylés au moyen de la trichlorpurine, par Bœhringer, p. 268.

Pyridine (dérivés de la). — Fabrication des dérivés de la pyridine, de la tétrahydroquinoléine et de leurs homologues, par Turner et Cie, p. 33.

Pyrocatéchine (dérivés de la). — Préparation de l'acide pyrocatéchine monosulfonique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 135.

Q

Quinine. — Nouveau dérivé de la quinine, par Langheld, p. 275.

Quinoléine. — Préparation d'o-brom-méthylquinoléine et d'o-brom-méthylbromquinoléine, par Claus, p. 271.

Quinones. — Produits de condensation des quinones et des phénols, par Friedlander et Blumenfeld, p. 84.

R

Ramie. — Procédé de décortication et de dégommage de la ramie et des matières textiles similaires, par Nodon et Bretonneau, p. 149.

Réuniol. — Procédé de préparation du réuniol, par Heine et Cie, p. 222.

Révélateurs photographiques. — Système révélateur de l'image photographique par l'emploi des glycines des diamines aromatiques, par Hauff, p. 239. — Nouveau révélateur pour la photographie, par Hauff, p. 276.

Rouge d'Angleterre. — Préparation d'oxyde rouge de fer, par Powers, Geenens et Cie, p. 106. — Calcination du sulfate de fer pour production de rouge anglais, par Crossley, p. 107.

Rouille. — Perfectionnement aux procédés conservateurs du fer et de l'acier contre la rouille, par Jokl et Raudnitz, p. 102.

Rubis. — Procédé de fabrication du rubis artificiel, par Giu et Leleux, p. 25.

S

Saccharates. — Préparation de saccharates purs, par Hœrje, p. 27. — Régénération de l'oxyde de plomb des boues de saturation du saccharate, par Kassner, p. 264.

Saccharine. — Préparation de saccharine, par Société chimique des usines du Rhône, p. 81. — Préparation de la saccharine, par Farbenfabriken Bayer, p. 179.

Sang. — Traitement du sang et autres matières albumineuses animales ou végétales à l'usage de l'industrie et des arts, par Sanford, p. 142.

Saponification. — Procédé de saponification par de réactifs à l'état naissant, par Rivière, p. 233.

Savons. — Traitement de la graisse de suint pour la fabrication d'acides gras et de savons d'une part, d'alcools et de lanoglycérine d'autre part, par Schmidt,

p. 27. — Savon pour le nettoyage des étoffes de tapis, par Bücken et Gottfeld, p 77. — Perfectionnement dans la fabrication du savon, par Bowen, p 77. — Fabrication de savons solides solubles dans la benzine par Gronewald et Stommel, p. 109. — Nouvelle espèce de savons et leur procédé de fabrication, par Jolles p. 154. — Savon antiseptique à base de résorcine par Guesquin, p. 233. — Procédé de préparation d'un savon de calcium soluble dans l'eau, par Wilczenski, p. 233.

Savons de résine. — Fabrication d'un savon de résine, contenant un excès de résine non saponifiée, spécialement destiné à l'encollage du papier, par Arledter, p. 177.

Sel (dénaturation du). — Dénaturation du sel employé pour l'alimentation du bétail, par Meyer, p. 27.

Sels d'argent. — Préparation de nouveaux sels halogénés d'argent colloïdes solubles dans l'eau, par Chemische Fabrik Heyden, p. 196.

Sels de plomb. — Préparation de sels de plomb au moyen des sulfates et chlorure de plomb, par Ganelin, p. 24.

Sels insolubles. — Fabrication de sels insolubles ou difficilement solubles au moyen d'anodes métalliques par l'électrolyse de solutions aqueuses contenant chacune deux sels, par Strecker, p. 142.

Sérums. — Préparation d'un sérum antituberculeux, par Niemann, p. 83.

Silicium. — Préparation de silicium et d'alliages de silicium, par De Chalmot, p. 19. — Préparation de silicium libre amorphe, par De Chalmot, p. 219.

Soie. — Perfectionnements apportés à la teinture et au blanchiment de la soie, par Société Spindler, p. 199. — Nouveau procédé pour charger la soie et la chape, par Röttgen, p. 42.

Soie artificielle. — Procédé pour soustraire la soie artificielle à l'action de l'eau, par Strehlnert, p 40. — Procédé perfectionné de fabrication de la soie artificielle, par Chardonnet, p. 148. — Fabrication de la soie artificielle, par Pauly, p. 200.

Sol. — Procédé de fertilisation du sol destiné à la culture des céréales au moyen du baccille alpha de Ellenbach, p. 267.

Soude caustique. — Préparaiion industrielle de la soude caustique et du chlore, par de Solage, p. 139.

Soudure. — Procédé de soudure à l'aluminium, par George, p. 160.

Soufre. — Extraction du soufre du sulfate de chaux, par Clauss, Baranoff et Hildt, p. 34. — Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré, par Brock et Hurter, p. 107.

Sucre. — Perfectionnement à la précipitation des sucres sous forme de saccharates de plomb, par Kassner, p. 26. — Procédé pour raffiner le sucre brut, par Janssens, p. 47. — Procédé pour traiter les résidus du premier produit pour la récupération comme premier produit dans la fabrication du sucre, par Lœblich, p. 47. — Décomposition du saccharate et de l'oxysulfhydrate de baryum au moyen de sels d'alumine et de chrome, par Langen, p. 107. — Séparation des sucres sous forme de saccharates de plomb par filtrage, par Kassner, p. 108. — Séparation des sucres sous forme de saccharates de plomb, par Kassner, p. 108. — Procédé pour le travail des égouts et la réduction du travail des produits secondaires dans les sucreries, par Steutzel, p. 232. — Procédé pour séparer les sucres par filtration sous forme de saccharates, par Kassner, p 264. — Procédé de préparation d'un nouveau composé sucré, par Savigny, p. 275.

Suifs. — Traitement des suifs de toute nature et des matières grasses, par Ayrault, p. 77.

Suintine — Extraction de suintine, par Vial, p. 142.

Sulfate de chaux. — Traitement des résidus de fabrication de la soude caustique pour obtenir du sulfate de chaux ou du carbonate de chaux amorphe en poudre fine, par Sturcke, p. 177.

Sulfate de cuivre. — Procédé d'obtention du sulfate de cuivre, par Roos, p. 34. — Procédé perfectionné de production du sulfate de cuivre, par Savage, p 38. — Fabrication du sulfate de cuivre, par Pellet et Raynaud, p. 194. — Fabrication du sulfate de cuivre et récupération des sous-produits, par Lagache, p. 198.

Sulfinide benzoïque. — Fabrication de la sulfinide benzoïque, par Société chimique des usines du Rhône, p. 141. — Séparation de la sulfinide benzoïque d'avec l'acide p-sulfamine benzoïque, par Stassfurter Chemische Fabrik, p. 179.

Sulfite de plomb. — Fabrication du sulfate de plomb, par Charlier, p. 135. — Couleur blanche pour vernir, sulfite neutre ou basique de plomb, par Charlier, p. 176.

Sulfure d'aluminium. — Préparation de sulfure d'aluminium, par Blackmore, p. 269.

Sulfures métalliques (traitement des). — Traitement de sulfures métalliques par voie humide et par électrolyse, par Siemens, p. 19. — Préparation électrolytique de sulfures métalliques, par Richards et Charles Rœpper, p. 219.

Superphosphates. — Préparation et conservation des superphosphates, par Nooney et Dikson, p. 97. — Pulvérisation des superphosphates, par Chemische Fabrik Schaaff et Cie, p. 97. — Procédé pour fabriquer des superphosphates doubles, par Schüler, p. 232.

T

Tannage. — Nouveau procédé de tannage, par Nussbaumer, p. 80. — Procédé de tannage rapide, par Buschendorff, p. 96. — Procédé de tannage, par Dolley, p. 158. — Tannage rapide des cuirs, par Deltombe et Marter, p. 158. — Traitement des lessives sulfitiques pour en obtenir un liquide propre au tannage, par Kempe, p. 177. — Procédé de tannage, par Streich, p. 178. — Perfectionnement au tannage des peaux, par James, p. 179. — Procédé de tannage, par Streich, p. 235.

Tannin (dérivés du). — Fabrication d'une nouvelle classe de produits de condensation de tannin et de formaldéhyde, par Merck, p. 37,

Tannins. — Procédé d'extraction des tannins, par Rau, p. 223.

Tartrazines. — Procès de la Badische Anilin contre la Société Bindschedler (tartrazine), p. 171.

Teinture. — Perfectionnement dans la teinture, par Mme Stewart, p. 146. — Perfectionnement dans la fabrication de teintures, par Marchlewski, Wilson et Stewart, p. 148. — Système de teinture des matières textiles à un état quelconque de préparation, par Société anonyme de Roubaix, p. 199. — Procédé de teinture, par Laag et Cie, p. 199.

Teinture des bois. — Procédé pour teindre les bois en couleurs d'aniline, par Junghans, p. 184.

Térébenthine. — Epuration des térébenthines, par De la Roche, p. 157.

Terres alcalines. — Préparation électrolytique des hydroxydes alcalino-terreux, par Pataky, p. 22.

Terres rares. — Séparation des terres rares pour les manchons à incandescence par le gaz, par Kosmann, p. 175.

Théobromine. — Fabrication de la théobromine,

par Bœhringer, p. 137. — Substances contenant de la théobromine, extraites des écales de cacao, par Christensen et Hammann, p. 143. — Préparation de la théobromine, par Bœhringer, p. 268.

Thionol. — Sur la réaction de Willgerodt, par M. Labst, p. 273. — Sur le noir Vidal ; par M. Pabst, p. 274.

Thorium (oxyde de). — Procédé d'enrichissement des sables monazités pauvres en oxyde de thorium, par Buddens, p. 40. — Séparation de la thorine d'avec les autres terres rares, par Brauner, p. 263.

Tissus. — Photographie sur tissus, par Clarke, p. 30. — Procédé de nitrification sous forte tension des fils et des tissus en coton, soie, surah ou laine, blanchis ou lavés, par Seheulen, p. 40. — Procédé servant à l'impression électrique des tissus quelconques par l'utilisation des rayons X en combinaison avec les pôles magnétiques de la source d'un courant électrique continu, par Pokoloff, p. 41. — Métallisation des tissus, papiers et cuirs gaufrés, par Schlumberger, p. 144. — Nouveau procédé d'apprêts sur tissus, par Duverger et Germain, p. 145. — Apprêt pour rendre les tissus incombustibles, par Société Lyonnaise de teinture, apprêt et gaufrage, p. 145.

Tissus gaufrés. — Procédé pour préparer des tissus avec plis et saillies, par Crépet, p. 126. — Procédé pour donner aux tissus l'apparence de saillies en relief, par Scheurer, Lauth et Cie, p. 127.

Tissus imperméables. — Moyen de rendre imperméables les tissus, de telle sorte qu'ils peuvent résister à la pluie pendant un temps relativement long, par Martin, p. 41. — Perfectionnement dans la fabrication des tissus imperméables, par The Publishing, advertising and trading Syndicate Limited, p. 41.

Tissus incinérés. — Procédé pour rendre souples les tissus incinérés, par De Bal, p. 189.

Toluol (dérivés du). — Préparation de dérivés chlorés du toluol au moyen des toluolsulfochlorures, par Société chimique des usines du Rhône, p. 140. — Dérivés chlorés du toluène, par Société chimique des usines du Rhône, p. 229. — Préparation des sulfochlornres du toluène, par Société chimique des usines du Rhône, p. 270.

Tourbe (huile de). — Procédé d'extraction d'huile de tourbe, par Eisenberg, p. 39.

Tour de Glover. — Perfectionnement apporté aux tours de Glover, par Rohrmann et Niedenfuhr, p. 38. — Dispositif nouveau de la tour de Glover, par Rohrmann et Niedenfuhr, p. 174.

Tribromsalol. — Préparation d'un tribromsalol fondant à 195° C., par Rosenberg, p. 87.

Trichlorpurine. — Préparation de trichlorpurine par Bœhringer, p. 180.

Trinitrophénylsodium. — Préparation de péroxyde de trinitrophénylsodium, par Voswinkel, p. 88 et p. 226.

V

Vanadium. — Application du vanadium à la teinture, par Société des mines de Yauli, p. 147.

Varechs — Extraction des substances utiles des varechs, par Krefting, p. 82.

Vernis. — Préparation de vernis, par Jurany, p. 98. — Préparation d'un vernis pour l'impression avec métal, bronze ou laiton en feuilles, par Hinzelmann, p. 98. — Composition pour vernir ou enduire les métaux, la pierre ou le bois, par Pœhlmann, p. 184. — Procédé pour rendre adhésifs les vernis à l'huile ou vernis gras sur des enduits de ciment frais, par Cramer, p. 184.

Vernis-émail. — Nouveau genre de vernis émail, par Ponchèvre, p. 195.

Verre. — Verre à vitre spécial dit « Verre silice », par Société d'Aniche, p. 118. — Procédé de décoration des verres creux, par Burgun Schwerer, p. 118.

Viande (conservation de la). — Conservation de la viande au moyen de l'électricité, par Pinto, p. 27. — Fabrication de farine de viande, par Schiller, p. 48. — Procédé de congélation des vianees, denrées alimentaires, etc., par Société Rouart, p. 233.

Vinasses. — Nouveau procédé de traitement des vinasses de distillerie d'alcool, caractérisé par la neutralisatisn préalable avant distillation et l'extraction ultérieure de la glycérine, par De Beaurepaire de Louvagny, p. 195.

Violette. — Sur une nouvelle classe de composés ayant l'odeur de violette, par Verley, p. 155.

Vulcanite (substitut de la). — Nouveau produit pouvant remplacer la volcanite, le bois ou autres matières dures, et susceptible d'autres applications, par Société Kuma, p. 32.

X

Xanthines. — Préparation de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine et de l'hypoxanthine méthylée au moyen de la théobromine, par Bœhringer, p. 90. — Fabrication de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine et de l'hypoxanthine méthylée, par Bœhringer et fils, p. 191 — Préparation d'hétéroxanthine, de paraxanthine et d'hypoxanthine méthylées au moyen de la théobromine, par Bœhringer, p. 225.

Z

Zinc (traitement des minerais de). — Fabrication du zinc au moyen des gaz zincifères et son application aux procédés connus, par Biewend, p. 113. — Traitement préalable des minerais de zinc pour le traitement par fusion, prr Ashcroft, p. 173.

Table Alphabétique des noms d'Auteurs de Brevets (*)

A

		Pages
Abenius (Q.), à Stockholm	(8881)	221
Abraham, à Kiew	271460	231
Acchinachie, à Londres	(19603)	182
Acheson (E. G.)	(173)	109
Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin	(93853)	7
»	263391	8
»	(21437)	13
»	266032	44
»	(94080)	56
»	(94081)	56
»	(94082)	56
»	(94503)	60
»	267451	63
»	(95341)	121
»	(95189)	122
»	271572	129
»	271609	129
»	272199	130
»	272308	130
»	(96767)	164
»	(5174)	183
»	272241	196
»	(97105)	202
»	(97118)	201
»	(97211)	203
»	(97365)	204
»	(97395)	204
»	(97396)	205
»	273967	209
»	(97116)	230
»	(24527)	256
»	(26675)	259
Agonowski	267933	188
Ahnert, à Barcelone	263912	42
Alfieri et fils, à Naples	267748	191
Allgemeine Bau Gesellschaft für Wasser Versorgung und Canalisirung	271296	232
Amend	273187	200
Amend (O. P.) et **Macy** (J. H.), à New-York	(601331)	221
Anders (E.), à Magdebourg	(5034)	97
»	272790	232
André	264499	35
André (G. G.), à Glenglean Sandbank	(576532)	95
Angel (H. R.), à Londres	(335)	19
»	(1034)	260
Ankiewicz, à Kallowicz	267187	189
Arledter (F.), à Perlen	(95416)	177
Arlington (F.), **Halsey** et **Savage**, à San-Rafael (Etats-Unis)	(96568)	222
Armstrong (J.), à Londres	266407	116
»	(607817)	261
Ashcroft (E. A.), à Gray	(595513)	173
Ashworth (Arthur), à Bury	(18762)	72
»	(4890)	100
Ashworth (A.) et **Bürger** (J.), à Bury	(22677)	74
»	(23816)	75
Athenstoedt (J. H. Jul.), à Brême	(5944)	19
Aubert (Axel), à Torda et **Tauber** (E), à Berlin	(95987)	124
Ayrault, à Paris	262356	77

B

		Pages
Bachelerie	266950	148
Backhaus	273639	233
Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin	(92471)	3
»	(92472)	3
»	(92538)	3
»	(92800)	4
»	(92998)	4
»	(93276)	5
»	(186697)	13
»	(18221)	15
»	(15953)	15
»	263365	48
»	(94629)	51
»	(94125)	58
»	(94951)	60
»	267224	62
»	249511	62
»	267848	63
»	268637	64
»	269428	66
»	269821	67
»	269849	67
»	(765)	74
»	(2874)	75
»	(2655)	75
»	(95484)	122
»	(95739)	124
»	267627	145
»	270440	147
»	(96059)	161
»	(96690)	163
»	(96668)	164
»	(21398)	168
»	(18221)	181
»	(97015)	202
»	(97593)	206
»	(97675)	207
»	(16495)	218
»	(98971)	246
»	(98972)	246
»	277530	247
»	277996	248
»	(21297)	253
»	(20210)	253
»	(19994)	258
Bailey (Richard Douglas), à Gloucester et **Ford** (Peter), à Londres	(97238)	264
Baker (H.), à Londres	(96225)	175
Bal, à Bruxelles	267697	189
Ballard (P.), à Montpellier	(19725)	84
Ballard et **Herman**, à Prescot	272749	197
Baranoff et **Hildt**	265961	38
Barbet	264686	46
Barge	268251	140
Barillot et **Leclaire**	262836	33
Barnes (F. F.) et **Campbell** (F.), à Londres	(4667)	18
Baron (A. F. V.), à Paris	(577182)	17
»	264120	114
Basler Chemische Fabrik Bindschedler, à Bâle	(96108)	161
»	(96930)	202
Baudot, à Vichy et **Fauchy**, à Lyon	262861	118
Bauer et Cie, à Berlin	(98177)	271
Baumert (P.), à Berlin	(21709)	28

(*) Les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets étrangers.

Nom	Brevet	Page
Baxerès-Torrès	262704	113
Behn (R.), à Rostock	(20822)	87
Behn (Richard), à Wiesbaden	(95901)	179
Beillon et **Reynaud**, à Marseille	261793	32
Bencké (G.), à Southport	(608416)	266
Benda et frère	266267	80
Bentz (Ernest), à Manchester	(10213)	215
Bergmann (F. J.), à Roheim-s-Ruhr	(20761)	106
»	271362	194
»	(96427)	220
Beringer (A.), à Charlottenburg	(20334)	22
Bernegan (L.), à Hanovre	(20198)	27
Berton	269116	160
Bertrand, à Saint-Etienne	271291	239
Bichon, à Montpellier	273427	232
Bielefeld (M.), à Wittemberg	(20581)	94
»	(95390)	178
Biewend et **Actien Gesellschaft für Zinc-Industrie**, à Neumühl-Hamborn	262575	113
Biot	264400	46
Bittner et **Villedieu**	265878	134
Blackmore (H. S.), à Mount Vernon	(605812)	260
»	(605694)	262
Blaile (A.), à Zurich	(24568)	183
Blanchon	269811	152
Blank (Rubin), à Berlin	(19946)	70
Blau (Fritz), à Vienne	(20047)	20
Blœde (V. G.), à Baltimore	(585298)	100
»	(588387)	172
Blumer	265251	44
Boblique	264997	37
Bock, à Bonn	268257	140
Bœhringer (C. H.) et fils, à Niederingelheim-sur-Rhin	(18896)	16
»	(22522)	16
»	265834	38
»	(19449)	83
»	(20425)	89
»	(20457)	90
»	(20467)	90
»	(95828)	127
»	267356	137
»	267357	137
»	267358	137
»	267925	139
»	269589	142
»	(96600)	163
»	(96363)	180
»	271118	191
»	271119	191
»	271156	192
»	(96854)	225
»	(96925)	225
»	(96926)	226
»	(96927)	226
»	(97673)	268
«	(97577)	268
Bœrmann	265700	48
Bohne (Ed.), à Tostedt	(96198)	172
Bolder	270004	156
Bonbon, à Paris	269138	146
Bonneville, à Paris	266284	45
»	264358	115
Bonnot	263515	134
Boswinkel (Arnold)	(93855)	226
Bouillant	264929	47
»	264950	47
Boult (A. J.), à Londres	(20615)	173
Bouteille, Delmas et **Fourès**, à Carmaux	268114	191
Bowen, à Baltimore	263815	77
Bowmann, à Newcastle-on-Tyne	264373	80
Boyol (H.), à Birmingham	(10403)	95
Bragg (J.), à Cleveland	(604515)	265
Braly	265487	119
»	271593	239
Brasseur (L. A.) et **Sampolo** (S. P.), à New-York	(96773)	229
Brauchfeld	267394	189
Brauner, à Prague	(97639)	263
Brigalant, à Barentin	264375	80
Brissonnet	271693	232
British Aluminium Company	267487	159
Brock (J.) et **Hurter** (P.), à Liverpool	(13844)	107
Brookes (A. G.), à Londres	(96384)	223
Brousse, à Lyon	267295	191
Buchner (E.)	(20716)	108
Buddens	238747	30
»	266217	40
Buffet (E.) et **Henry** (P.), à Paris	(97017)	263
Buhler (F.), à Cassel	(20305)	25
Buhle, à Cassel	266918	157
Bull (J. C.), à Leith	(4899)	18
»	(12328)	103
»	264816	116
Buneau, à Paris	265615	38
Bürfeind (J. H.), à Salt-Lake City	(587179)	18
Burghardt (G. A.), à Manchester et **Rigg**, à Eccles	(9338)	102
Burgun, Schwerer et **Cie**	264948	118
Buschendorff (J. G. N.), à Sunbyberg	(8070)	96
Bussy	271661	195
C		
Cabot (S.), à Brooklyn	(581391)	101
Calleja	272782	231
Campbell (J.), à Randwick près Sidney	(26297)	219
Campbell (J.), à Randwick et **Kerry** (Th. C.), à Londres	(6602)	101
Carlson, à Stockholm	266068	117
»	(8487)	178
Caron (A.), à Ellenbach	(97970)	267
Cassella (Leopold) et **Cie**, à Francfort	(92655)	4
»	(92995)	4
»	(19831)	14
»	(17590)	15
»	(94115)	57
»	(94144)	57
»	(94228)	57
»	267343	62
»	(24134)	71
»	(29828)	74
»	(95066)	121
»	(95190)	121
»	(95415)	121
»	(95668)	123
»	(95757)	124
»	(95988)	125
»	(95989)	125
»	(5122)	131
»	(97284)	203
»	(97933)	208
»	(15353)	216
»	(24958)	259

Castanet et **Michel**	273674	238
Cerych	262890	33
Chardonnet	231220	148
Charlier (A. C.), à Glasgow	267185	136
»	(19788)	176
Chavanne	267652	138
Chemical and Electrolytical Syndicate Limited, à Londres	(6655)	24
Chemische Fabrik Actien Gesellschaft, anciennement Schaaff et **Cie**, à Breslau	(6689)	97
Chemische Fabrik auf Actien, anciennement E. Schering, à Berlin	(6519)	84
»	(6238)	85
»	(6453)	86
»	(6651)	89
»	(17314)	86
»	(6207)	89
»	(6347)	90
»	(6436)	91
»	(7062)	93
»	(9023)	98
»	(6767)	109
»	(6462)	110
»	(96362)	184
»	(96539)	220
»	(96657)	224
»	(97009)	227
»	271070	232
»	(97501)	267
»	(97672)	268
»	(97623)	269
»	(98031)	271
»	(98051)	276
Chemische Fabrik Griesheim, à Francfort	(6810)	87
»	(97013)	105
Chemische Fabrik Grunau, Landshoff et **Meyer**, à Grunau, près Berlin	266108	38
»	(97718)	263
Chemische Fabrik Heyden	272134	196
Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg	(96558)	225
Chemische Fabrik Rothes Kreuz, à Berlin	269332	142
Chemische Fabrik anciennement Sandoz, à Bâle	(96402)	163
Chemische Fabrik Zimmer et **Gottshein**, à Eidelstedt-Hambourg	(98071)	264
Chevallot	262002	80
Chicago Crescent Company	(295)	108
Christansen	268970	154
Christensen et **Hammann**, à Copenhague	270386	143
Clark (E. P.), à New-York	(598313)	173
Clarke	261259	30
Classen (Alexander), à Aix-la-Chapelle	(92259)	35
»	(6693)	26
»	263715	34
Claus (A.), à Fribourg-en-Brisgau	(6978)	90
»	(96659)	225
»	(98272)	271
Claus (C. F.)	(13641)	103
Claus (W. H.) et **Rée** (A.), à Clayton	(97736)	269
Claus (W. H.), **Rée** (A.) et **Marchlewski**, à Manchester	(26210)	69
»	(4369)	132
»	(15377)	217
»	(20333)	253
Clauss, Baranoff et **Hildt**	263253	34
Clémencet, à Buisson	266513	153
Cœhn (A.), à Gœttingen	(98008)	261
Cohen, à Leeds	268902	141
»	(13214)	169
Coignet et **Cie**, à Paris	272554	232
Coillat, à Roanne	271170	193
Colette et **Bordin**	265245	46
Colin (Th. F.), à Jersey	(607017)	265
Collardeau, à Paris	264703	35
Combary et **Farkatch**	263088	47
Compagnie continentale d'Incandescence	255691	30
Compagnie française d'amiante du Cap	266468	45
Compagnie française de couleurs d'aniline, Ed. Ruch et **Cie** et **Gassmann** (Ch.)	273135	198
Compagnie générale « L'Alumine, » à Bruxelles	(6458)	105
»	266650	136
»	(97010)	220
Compagnie métallurgique générale, à Bruxelles	269842	187
Compagnie parisienne de couleurs d'aniline	262547	7
»	262577	7
»	263318	8
»	263336	8
»	265250	11
»	262982	41
»	264579	43
»	264692	43
»	265009	44
»	266561	60
»	267361	62
»	268558	64
»	269001	65
»	265072	120
»	270138	128
»	270584	128
»	268558	128
»	268651	140
»	267004	148
»	272720	197
»	273423	198
»	270887	209
»	275993	213
»	277366	247
»	278116	249
»	278198	249
Conroy (J. T.), **Hurter** (F.) et **Block** (J.), à Liverpool	(3869)	23
Coppée (V.) et **Kemplen** (E.), à Paris	(6993)	261
Coppée, Kemplen et **Griffith**	264164	115
Coste	273512	198
Cottelet, à Bruxelles	271506	194
Couher, à Paris	265122	38
Courent, à Esperaza (Aude)	263500	45
Cramer (E.), à Berlin	(95442)	184
Craveri, à Buenos-Ayres	269556	190
Crepet (Victor), à Lyon	(95351)	126
Crisp (Th.) et **Sanderson**, à Brooklyn	(97107)	220
Cross (C. F.), **Bevan** (J.) et **Clayton Beadle**, à Londres	(604206)	263
Crossley (A.) et **Alfort**	(13244)	107
Culmann, à Hambourg	272144	233
Curtin (C. J.), à Newark	(606278)	264

D		
Dahl et **Cie**, à Barmen	(95758)	124
Dahmen (Max), à Crefeld	(7242)	81
Damer	262660	113
Danielli, à Paris	264394	135
Dannert (Fritz), à Berlin	(97243)	220
David	270437	147
De Baudry d'Asson	268502	140
De Beaurepaire de Louvagne, comtesse de Diesbach et **Henri d'Andogue de Sériège**	271650	195
De Becchi	268460	160
De Becchi (G.) et **Thibault** (A), à Paris	(21004)	104
»	268183	139
»	(97018)	220
De Bonardi, marquis de Mesnil	266430	45
De Bucken et **Gottfeld**	262999	77
De Chalmot (G.), à Leadsville	(589415)	19
»	(602632)	219
Decoin	267606	158
De Estève Llatas	267823	160
Deissler	264239	115
»	265134	116
»	265193	117
De Laire (E.), à Paris	(600429)	183
De la Roche	270147	157
De Lavallée, à Molins (Marne)	272490	233
Delbeke	271875	195
Delsemme (A. D.), à Liège	(3662)	23
Deltombe et **Marter**	268162	158
De Luque	270647	150
»	270646	154
De Marcillat et **Séjournet**	271256	193
De Montry	267203	155
Denner	258310	31
De Rigaud	263788	114
De Ruyter-Hollius	261783	31
Derval	267182	159
De Solage, à Mézens	268087	139
Deutsche Carbid und Acetylen Gesellschaft	272576	240
»	272581	240
Devaux, à Leers (Nord)	266361	45
De Villepigue, à Paris	(19044)	175
De Witt	266032	119
D'Hauterive et **Trémolet**	270056	152
D'Humilly de Chevilly	266009	39
Dinesmann (M.), à Paris	(22139)	182
Dobrin (Carl), à Berlin	(94954)	177
Dœllner (G.), à Rixdorf	(97408)	262
Doize, à Nantes	263562	134
Dolley	267277	158
Dollfus-Mieg	267459	145
Dosne (Paul), à Aglié	(96017)	127
Douglas-Willan (J. H.) et **Bowen** (F. E.), à Londres	(98210)	205
Dreher, à Hœchst-sur-Mein	271921	235
Drossbach (G. P.)	(7854)	101
Dubois	264019	117
Ducassé	270148	154
Dufour (Lorenzo), à Gênes	269024	158
Dufrasne	269415	190
Dugardin	272585	238
Duke, à Londres	258698	30
Dunkelsbühler, Wuchwitz et **Sœttler**	270985	235
Dupond, à Paris	264903	78
Duprez	262520	78
Durand et **Huguenin**, à Saint-Fons	(6055)	169
»	275798	213
Duverger et **Germain**	268336	145
E		
Eberle (Gustave), à Stuttgart	(95986)	127
»	269322	146
Eichelbaum, à Kœnigsberg	265331	79
»	(5275)	97
»	(96316)	184
Eigel (Jean), à Limbourg	(97246)	264
Eisenberg	265975	39
Ekenberg (M.), à Stockholm	(8007)	25
Ellershausen	263488	114
Elliot et **Tatham**	273608	240
Encausse	268815	154
Endemann (H.), à Brooklyn	(599123)	181
Erdman (E.), à Halle	(92006)	101
Eschweiller (W.), à Hanovre	(97558)	267
Espinasse et **Pichlin**, à Paris	(5303)	110
Etard (A.), à Paris	263468	34
»	264871	39
»	(601640)	217
F		
Fabrique de couleurs d'aniline ci-devant Gerber et Cie, à Bâle	270663	128
Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz, à Bâle	262109	7
»	264279	8
»	(4703)	76
»	275733	212
Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse	(94018)	7
»	272852	234
Fairley (T.) à Leeds	(1668)	23
»	262851	23
»	(9528)	105
Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld	(92591)	3
»	(92799)	4
»	(92997)	4
»	(93223)	5
»	(93310)	5
»	(93305)	5
»	262787	8
»	263999	8
»	265446	12
»	265867	12
»	266313	13
»	(243315)	13
»	(17591)	15
»	263739	42
»	(94395)	59
»	(94306)	59
»	266999	61
»	268465	64
»	263990	64
»	269233	65
»	266909	66
»	206564	68
»	(26139)	71
»	(29827)	73
»	(3452)	78
»	(9842)	86
»	(9894)	88
»	(9645)	92
»	(9570)	99
»	(95060)	121

Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et **Cie**, à Elberfeld	(95483)	122
»	(95271)	122
»	(95494)	122
»	(95546)	123
»	(95547)	123
»	(95625)	123
»	(95830)	124
»	(96197)	125
»	(5573)	132
»	268168	139
»	270334	143
»	267406	145
»	(96083)	161
»	(96364)	162
»	(96768)	165
»	(8188)	167
»	(12011)	168
»	(10605)	169
»	(13709)	170
»	(96125)	179
»	(96145)	180
»	272226	199
»	273609	200
»	(97106)	201
»	(97285)	204
»	(97286)	204
»	(97674)	205
»	(97437)	205
»	(97494)	206
»	(97637)	206
»	(97714)	207
»	(95918)	207
»	(97541)	207
»	(97541)	207
»	(98011)	209
»	275530	212
»	276199	215
»	206564	215
»	(15478)	216
»	(15479)	218
»	(96564)	224
»	(97202)	228
»	(132023)	230
»	(98546)	244
»	(98639)	244
»	(982760	245
»	(98843)	245
»	(17018)	251
»	(19622)	252
»	(20649)	254
»	(23047)	255
»	(98273)	272
Farbwerk Friedrichsfeld, Dr Paul Remy, à Mannheim	(96769)	165
»	(96667)	202
»	(94635)	59
»	(98141)	243
Farbwerke Meister, Lucius et **Brüning**, à Hœchst-sur-Mein	(93307)	5
»	(93539)	6
»	(23175)	16
»	(9425)	29
»	(94495)	57
»	(94237)	58
»	(94238)	58
»	(94397)	59
»	(94399)	59
»	(94502)	59
»	(94398)	59
»	(94854)	60
»	(94855)	60
»	(19976)	69
»	(27896)	72
»	(29706)	73
»	(1320)	74
»	(1592)	74
»	(10030)	92
»	(8358)	93
»	(95530)	122
Fabwerke Meister, Lucius et **Brüning**, à Hœchst-sur-Mein	(95738)	124
»	(95856)	124
»	(96226)	125
»	(95718)	126
»	(95719)	126
»	(95827)	126
»	(95942)	127
»	(5289)	132
»	(96057)	161
»	(96230)	172
»	(96430)	162
»	(96496)	163
»	(95853)	165
»	(96857)	166
»	(96858)	166
»	(7329)	467
»	(8383)	167
»	(11917)	168
»	(13104)	170
»	(9878)	172
»	(97096)	202
»	(97244)	203
»	(96057)	204
»	(97287)	205
»	(97638)	206
»	(97640)	206
»	(98847)	207
»	(97688)	207
»	(97822)	208
»	(97948)	208
»	(98012)	209
»	(98073)	209
»	(15890)	216
»	(16483)	217
»	(17328)	218
»	(97011)	227
»	(97242)	229
»	(98075)	242
»	(98435)	243
»	(98585)	244
»	(98586)	244
»	(98432)	246
»	(98601)	246
»	(99078)	247
»	(21451)	255
»	(22242)	255
»	(2556)	272
Farbwerke Mulheim, anciennement A. Leonhard et **Cie**, à Mulhouse	(95624)	123
»	(7213)	123
»	(96107)	161
»	(96929)	201
Faye	263509	42
Feitler	269609	152
Feld	267621	138
Ferri	272514	197
Fischer (Emil), à Berlin	(9733)	29
Flammand, à Boulogne-sur-Seine	265901	39
Flatau et **Labbé**	272840	233
Flemming	267069	188
Floquet et **Bonnet**	263251	40
»	263903	42
Fœche	258396	31
Fœrster (F.), à Paris	262558	33
Fölscher	271635	231
Fontaine	264910	120
Fontenille et **Désormeaux**	269393	151
Fournier, à Marseille	263262	77
Fox	268179	191
Frænkel (Sigmund), à Vienne	(576781)	83
Frank (Otto), à Berlin	(96797)	222
Frank (A), à Charlottenburg et **Caro** (N.), à Berlin	(6085)	22

Franke et **Hurwitz**, à Berlin	263776	119
Fraser (Bruce), à Londres	(9521)	102
Frentz	271969	194
Frerichs (F. W. A.), à Saint-Louis (Etats-Unis)	(586551)	83
»	(586950)	24
Fribarnegaray	263933	48
Friederich	268971	149
Friedlander (P.) et **Blumenfeld** (S.)	(9651)	84
»	(9906)	87
»	(96565)	163
Friedmann	266308	40
Fritsche (P.), à Essen	(20225)	180
Fritsche et **Cie**, à Hambourg-Uhlenhorst	(26350)	222
Frœhlich (E.), à Pabianice	93695)	6
Fuchs (G.), à Erlangen	(9122)	83
»	(9423)	83
»	(96492)	223
»	(96493)	223
Fullerton (J. P.) et **King Church** (A. B.), à Chelsea	(2858)	18
Fulöp et **Lachowic**	267599	187
G		
Ganelin (S.), à Philadelphie	(587808)	24
»	264128	115
»	272023	237
Ganelin (S.) et **Block** (J.), à Philadelphie	(4179)	260
Gardside	268579	149
Garnier et **Prescott**	272148	235
Garraud	265779	77
Garroway, à Glasgow	(590143)	107
»	(7066)	263
Gassmann (Ch.), à Mulhouse	(9392)	169
Gassmann (C.) et **Société chimique des usines du Rhône**	265607	44
Gassmann (Ch.) et **Société Française de Couleurs d'aniline Edmond Ruch** et **Cie**	273457	166
»	271157	129
»	(97212)	203
Gatty et **C°**, à Preston	(7041)	276
Gaydet, à Roubaix	270175	147
Gebracht et **Wiechmann**	273167	232
Geigy et **Cie**, à Bâle	(18720)	15
»	(16582)	15
»	(93701)	56
»	(94126)	58
»	(94504)	59
»	258521	61
»	269466	66
»	250697	66
»	269911	67
»	270151	128
»	270151	209
»	(97934)	242
»	(98072)	242
»	(98321)	243
»	(98760)	245
»	(19489)	254
»	(20278)	255
»	(18990)	257
Genglaire	266181	77
Gentele	265202	38
George	268934	160
Gérard et **Bittner**	273194	199
Gernhardt (Victor), a Ivanowo-Wosnessensk	(95826)	126
Gesell	269162	154
Gesellschaft für Chemische Industrie, à Bâle	(92443)	6
»	(94632)	58
»	(98229)	209
Gesellschaft für Lindès-Eismaschinen, à Wiesbaden	269740	188
Gevaert, à Bevère-Audenarde	269304	146
Ghinozzi, à Florence	272417	233
Gilmour (J. D.), **Underwood Chemical Works**, à Lennoxtown	(29922)	221
Gin et **Leleux**, à Paris	263782	35
»	263784	35
»	263733	111
Giraud	267575	155
Glatz (J.), à Brooklyn	(585844)	27
Gœhle, à Berlin	264951	37
Gœrtner	263120	134
Goldberg (Alwin), **Siepermann** (Wilhelm) et **Flemming** (Hugo)	(16199)	259
»	(97820)	270
Goldblum	269366	156
Goldschmidt (Carl), à Francfort	(92470)	2
»	(11642)	91
»	(11256)	92
»	272084	195
»	(97103)	227
»	(97164)	228
»	(97935)	266
»	(97560)	268
Goldschmidt (M.), à Kœpenick	(11448)	104
Goldschmidt (Th.), à Essen-sur-Ruhr	(6803)	17
»	(96317)	173
»	(96317)	219
Goodfellow	269933	152
Gottlieb, à Paris	265576	38
Gourjon	269497	154
Gourjon et **Guitton**	270773	155
Gouts et **Désormeaux**	266670	152
Graham (J. C.), à Londres	(17127)	173
Grawitz	265439	44
Greaves (W.) et **Hann** (E. M.)	(24847)	95
»	(6937)	95
»	(654)	266
Green (A. G.) et **Wahl** (A. R.)	(21,399)	256
»	(21553)	256
Green (Arthur Georges), **Wahl** (André Raoul) **et la Clayton Aniline Co Limited**, à Manchester	(5351)	76
»	(21825)	256
Gretsch et **Mayer**, à New-York	(9521)	110
Griessmayer, à Anspach	264504	36
Groc, à Lézos	268945	153
»	268946	153
Grœger, à Hocheim sur-Mein	265332	46
Gronewald et **Stemmel**, à Elberfeld	(11381)	109
Grosse-Bohle (Hubert), à Dortmund	(11713)	101
»	271997	236
Gruber	268907	152
Grunhutt	259224	31
Gunzbourg et **Grenouillet**	270276	159
Guttmann, **Herzfeld** et **Beer**	260980	156
Guesquin	271857	233
Gurovitz et **Bals**	271461	239
H		
Hadfield	264995	112
Halsey (E. A.) et **Savage** (W. Ch.)	(17839)	95
Hamilton (J. C.), à Arncliffe	(22162)	178

Hamilton (C. W.), à Victoria (Australie)	(19318)	182
Hammacher (S.), à Berlin	(16131)	104
Hampe (W.), à Clausthal (Hanovre)	265501	37
»	(18441)	106
»	(96497)	221
Hansel et **Hornung**, à Vienne	273174	199
Hansen (P. H.), à Copenhague	(1507)	260
Hansen Fires Syndicate	266667	189
Harm (F.), à Breslau	268764	151
»	(95447)	178
Harrisson	270568	190
Hartlaub, à Rotterdam	270731	190
Hatschk	267612	150
Hauff, à Feuerbach	261967	30
»	266476	40
»	272791	239
»	(97596)	276
Heberlein et Cie	267676	145
Heibling (J.), à Grenoble	(18487)	17
Heine et Cie, à Leipzig	(96850)	222
Hempel (F. W. H.), à Berlin	265025	37
»	(6463)	265
Hennebutte	271283	193
Henry (Ch.)	268878	156
Hermann (C.) et **Woltereck** à New-York	(589915)	102
Heymann et **Jörensen**	262513	48
Higgins	265939	78
Hignette, à Paris	272567	231
Hirzel (H.), à Leipsig	(18131)	97
Hinzelmann (M.), à Munich	(12235)	98
Hiscott (H.), à Londres	(20246)	181
Hitchcock (C. F.), à San-Francisco	(591603)	102
Hock (Karl), à Aschaffenbourg	(18073)	82
Hœrje (P. B.), à Persofta	(7770)	27
Hofmann (Les successeurs du Dr), à Meerane	(18122)	82
Hoffmann (F.), **La Roche** et **Cie** à Bâle	(18406)	29
»	(29446)	229
Hoffmann, Traub et **Cie**, à Bâle	(17576)	92
Hogarth	265139	48
Holliday (Read) **and Sons, Turner** (Joseph) **et Dean** (Harry), à Huddersfield	(26020)	73
Holmes	272236	235
Hornung (E.) et **Hansel** (S.) à Vienne	265993	79
»	(97113)	229
Howe (H. M.), à Boston	(584781)	18
Hubou, à Paris	271849	195
Hunt (A. E.), à Pittsburg	(580131)	17
Huntington et **Heberlein**	264190	115
J		
Jablonski, à Varsovie	267193	191
Jacob	273021	237
Jacquemin (G.), à Malzeville	257150	49
»	268006	150
James (A.), à Bréhat	(422)	261
James (R. W.), à Londres	(20154)	179
Jamison, à Philadelphie	272955	235
»	272956	236
Jannet	273372	231
Janssens, à Bruxelles	264393	47
Jevlev	263919	117
Jœrgensen (R.), à Prague	263077	34
Johnson (K. R.), à Stubbsund (Suède)	(8944)	262
Jokl (E.) et **Raudnitz** (S.)	(65)	102
Jolicard	267112	136
Jolles, à Vienne	268169	154
Jolles, Lilienfeld et **Cie**, à Vienne	(95662)	183
Jouvène	272207	196
Julius, à Reich	(11036)	23
Junghans frères, à Schramberg	(93948)	184
Jurany (G. W.), à Vienne	(23202)	98
K		
Kalle et Cie, à Biebrich	(93540)	6
»	(93700)	6
»	265227	10
»	(93595)	56
»	(94075)	56
»	(94079)	56
»	(12355)	82
»	(12368)	88
»	(12467)	89
»	(12497)	91
»	(15075)	91
»	(95829)	123
»	271070	129
»	(96669)	163
»	(96762)	164
»	(96851)	164
»	(96852)	164
»	(97710)	207
»	(97012)	227
»	(93439)	244
»	(98813)	245
»	278102	248
Kassner (G.), à Munster	(14680)	26
»	(13338)	108
»	(13386)	108
»	(97481)	264
»	(97171)	264
Kastin et **Mathew**	270727	157
Kauffmann	268200	141
Kearn's Allen, à Bascenden	266912	144
Kehrmann (F.) et **Walty** (A.), à Genève	(97639)	206
Keith (M. S.), à Chester	(597820)	173
Keller frères, à Paris	272013	238
Kempe, à Stockholm	(8422)	177
Kestner, à Bellevue	265536	37
Ketchum	271431	236
Kieselwatter	268299	189
King Annealing Process Company, à Belleville (Illinois)	272845	236
Kinzlberger et **Cie**, à Prague	(12942)	88
»	(93109)	100
»	(96104)	129
»	(95205)	125
Kiplenz et **Arnold**, à Sudburg	269092	146
Kléber, à Sarrebruck	259254	31
Klever (S. W.), à Cologne	(5256)	275
Klinger	269020	158
Klug et **Wolff**, à Debritz	(4591)	100
»	268652	154
Knœvenagel (C.), à Heidelberg	(97734)	269
»	(97735)	269
Knoll et Cie, à Ludwigshafen	(15301)	85
Knop	264134	35
Knorr (L.), à Iéna	(15056)	87
»	(15055)	92
»	(97102)	227
Kœchlin (Horace)	267929	145

Kœlliker (A.), à Benel-sur-Rhin	(18981)	180
Kœnigs, à Elberfeld	262872	80
Kolbe	263258	34
Kollrepp (H.), à Berlin	(14716)	26
Konther (F.), à Postdam	(14682)	26
Korovine Klatschko et **Berthenson**	264647	111
Kosmann (B.), à Berlin	(18915)	175
»	273322	200
»	(97525)	205
Kovacs, à Budapesth	268552	153
Kramer	261139	32
Kratz-Boussac	270863	154
Krausz et **Vass**	267171	149
Krefting (Axel), à Christiania	(14160)	82
Krische et **Spottler**	272604	197
Kruger	267125	159
Kullmann et **Rapp**	267030	62
Kynoch (G.) et **Cie**, et **Cocking** (A. T.), à Witton	(28889)	223
L		
Lachowshy	269602	156
Lacroix, à Marseille	273102	197
Lagache, à Bordeaux	273404	198
Lance et **Bourgade**	265132	39
Landauer	272138	237
Landin (J.), à Stockholm	(8820	220
Lang et **Cie**	273064	199
Langbeck (Hugo Waldemar), à Loughton	(96541)	239
Lange (Martin), à Amsterdam	(97098)	202
Langen (H. R.), à Enskirchen	(92712)	107
»	(11282)	103
»	(96494)	221
Langheld (E.)	(474)	182
»	(705491)	276
Lavocat et **Candlot**	260631	134
Lecomte et **Deprès**, à Roubaix	270029	147
Lederer (Leonhard), à Munich	(17692)	71
»	(10340)	81
»	(10631)	81
»	(10514)	84
»	(10631)	89
»	267165	136
»	(98009)	270
Lefèvre, à Le Celles	266128	135
Lefèvre et **Dœrflinger**	259803	32
Leffler	271357	235
Legénisel et **Walrand**	277899	235
Legludic	259390	31
»	265192	45
Lennox (R. N.), à Londres	(11558)	106
»	269777	142
Lenseigne et **Leblanc**	265071	116
Les héritiers d'Alfred Nobel à Bofors	(97690)	266
Lesne et **Mathieu**, à Lille	265808	77
Lessing (Albert), à Nüremberg	264097	35
»	(98278)	261
Le Sueur (E. A.), à Ottawa	(583330)	19
Lévi (J. S.) et **Cie**, à Turin	(1248)	262
Levinstein (Ivan) et **Levinstein Limited**, à Manchester	265455	10
»	(17064)	14
»	(17065)	16
»	(94410)	57
»	(25725)	69
»	(11174)	91
Levinstein (Ivan) et **Levinstein Limited**, à Manchester	(97101)	201
»	(97875)	208
»	(18376)	252
»	(19904)	258
Levinstein, à Berlin	270259	159
Lewes (V. B.), à Greenwich	(6922)	28
Lewis (G. P.), à Catford, et **Cripps** (F. S.), à Westminster	(5184)	24
Liebmann (A.) et **Kerr** (W.), à Manchester	(23741)	276
Liedreck (A.), à Stockholm	(11390)	94
»	(96109)	178
Lins frères	269829	153
Lissmann, à Munich	265569	116
Llobet	268744	152
Lloyd (J. W.), à Cincinnati	(597804)	181
Lœblich	264894	47
Lœhler et **Müller**, à Manheim	258552	31
»	270326	189
Lœsner (Dr)	272814	197
Loiseau, à Paris	267021	151
»	271305	193
Lorthiois	272063	200
Lothammer	270382	157
Louis	265255	46
Luedeke (A.), à Berlin	(10061)	28
Lundkvist (K. O.)	(8423)	179
Lundstrom	271993	236
Lux (J.), à Vienne	(92922)	96
Luze	291280	193
M		
Mac Connel (M.), à Munhall	(587105)	18
Macdonald (Alice) à Londres	(13379)	105
»	(97288)	261
Macé (P. Ph. H.), à Paris	(98076)	205
Mac Gougan (J. et A.)	271890	195
Macintosh (J. C.), à Londres	(21031)	182
Maestre-y-Olivares (R.)	(450)	182
Mahler (W.), à New-York	(606726)	265
Mahu	262669	113
Maiche (Louis), à Paris	265240	46
»	(604996)	264
Majert (W.), à Falkenberg	(587079)	18
Majert et **Ebers**	264893	37
Majewski, à Berlin	264620	135
Manoury	267810	151
Manufacture lyonnaise de matières colorantes	262602	8
»	265438	11
»	266070	39
»	264314	41
»	268262	63
»	271388	129
»	271909	130
»	272620	131
»	272521	199
Marceau (T. C.), à San Francisco	(20387)	184
Marchlewski (L. P.), **Wilson** (E.) et **Stewart** (E.), à Londres	(21498)	71
»	266484	144
»	270179	148
»	(98074)	242
»	(98587)	244
Mare	258919	30
Marot et **Bonnet**	265936	44
»	271703	199

Martens (E. E.), à Neustadt . . . . (17370) 184
Martin, à Colombes 262949 33
» 258306 160
Martin, à Sault de Vaucluse . . . 263034 41
Martinand 273650 231
Masson (Ch.), **Gembloux** et **Tillière** (Ch.), à Bruxelles . . . . (13386) 21
Matheson et **Cie**, à New-York . . 262808 33
» 264801 36
» . . . . (93070) 271
Masson (Charles), à Gembloux-Mamur (13985) 105
» 269302 141
Maxim 267814 187
May, Kuhne et **Drucker** 263983 48
Mechner, à Charlottenbourg . . . 263623 34
Meffert 269051 141
Meill, à Neuilly (Seine) 271980 239
Mengers, Hurwitz et **Franke**, à Berlin 264896 119
Merceron, Vicat, Cormier et **Valla** 263590 134
Mercier 265424 120
» 269060 153
Merk (E.), à Darmstadt . . . . . (14011) 29
» . . . . (13921) 89
» . . . . (96495) 223
Metallic Photo-Printing Syndicate 269075 188
Meyer (Emil), à Berlin . . . . . (12887) 27
» . . . . (13756) 184
Meyer (Jacob), à Berlin . . . . . (94500) 60
» 266652 155
Meyer (Robert), à Breslau . . . . (97255) 222
Meyer frères 270670 149
Meygret 263398 47
Michelin et **Cie**, à Clermont-Ferrand 263184 156
Milch 270600 150
Mills (W.), à Londres . . . . . . (13112) 20
Mitscherlich, à Fribourg (Bade) . . 265400 79
Mœbes 269650 153
Mohr (B.), à Hampstead . . . . . (13169) 103
» . . . . (588076) 18
Moll et **Palmer** 265501 120
Moller 270377 150
Mond (Ludwig), à Londres . . . . (95417) 172
Mooney (F. M.) et **Dikson** (A.), à Dublin . . . . (9789) 97
Moore (G. H.), à Cleveland. . . . (586520) 28
Morel de Tangry, à Anvers . . . 273483 231
Mourlot 265344 119
Muller (Franz), à Esterbaza . . . (13787) 107
Muller (Hubert), à Bruhl . . . . (5311) 93
Muller, Oberlander, Fuchs et **Gomprez** 265113 117
» . . . . (97581) 266
Murray 267478 152
» 259213 31

N

Nussbaumer 262671 80
Neffgen 259682 30
Neild, Barnes et **Campbell** . . . 263473 114
Netchitch 270687 150
Neue Ausgburger Kattunfabrik, à Augsbourg 263814 42
» . . . . (95692) 127
Neue Photographische Gesellschaft, à Berlin . . . . (4047) 99
Neumark, à New-York . . . . . (603200) 220
Niemann (F.), à Bâle . . . . . . (2014) 83
Nithack (R.), à Nordhausen . . . . (3826) 21
Norris (W. M.), à Princeton . . . (583000) 96

O

Oehmann (C. G.), à Staby . . . . (8424) 184
Oppermann et **Gœrde**, à Berlin . (6663) 276
Orsman (W. J.) . . . . (22698) 95
Otto 267881 63
Otto (Marius) et **Verly** (Albert), à Courbevoie . . . . (97620) 268

P

Pœhlmann (J. M.), à Stockholm . (8493) 184
Parker 263350 134
Parnacott (C.), à Putwey . . . . (14006) 104
Pataky (H. et W.), à Berlin . . . (8366) 22
Paul (L. G.), à Londres . . . . . . (4743) 24
Paulet 264194 46
Pauly (Dr) 272718 200
Peak (R. H.), à Orlando . . . . . (607875) 261
Pearson 263333 78
» 262778 114
Peirson (J. W.) et **Moore** (E. A.), à Philadelphie . . . . (3715) 96
Pellet et **Raynaud** 271949 194
Perrachon, à Lyon 260377 40
Perrin 270448 152
Persson (M.), à Stockholm . . . . (7713) 28
Peteers, à Schaarbeck 272105 233
Petersen, à Schwevtzerhalle (Suisse) 266477 45
Peyrusson, à Limoges 265092 118
Piatti (A.) et **Cie**, à Rome . . . (2129) 265
Picot 264763 36
Pictet (R. P.), à Paris . . . . . . (7958) 28
» . . . . (7967) 109
Pike (A. E.) et **Thew** (W. R.), à Londres . . . . (25704) 222
Pinel 269380 147
Pinto (A. B.), à Rio-de-Janeiro . . (2176) 27
Pirsch, à Bruxelles 271743 238
Placet (P. E.), à Paris . . . . . (589221) 25
» . . . . (8606) 102
» . . . . (30) 104
Plater Syberg (Comte) 273509 198
Pokoloff 263163 41
Pollacseck 268756 190
Ponchèvre 272123 195
Poole (H.), à New-York . . . . . (598182) 177
Pope (Ch.), à Chicago . . . . . . (585285) 27
Popp (F. W.) et **Bradley** (J. J.), à Birmingham . . . . (12237) 103
Porter, à Eton 267996 183
Potter 265840 136
Preiss (A.), à Norwood . . . . . (19301) 174
Prinz (Dr), à Vienne 272323 200
Prud'homme (Maurice), à Paris . . 268688 65
» 274473 210
» . . . . (6713) 217

Q

Quennon 258914 30
Quinan (C.), à Pinole . . . . . . (597565) 178

Quintaine (E.), **Lepsch** (C.) et **Weil** (G.), à Paris. . . . . . . (97580) 261

R

Ragot (J.), à Paris. . . . . . . (10856) 26
Ranson (G.), à Phalempin . . . (10559) 26
» 268940 151
Rapp (R. V.), à Kalk. . . . . . (11096) 21
Rau (H. N.), à New-York. . . . . (601170) 223
Raymond, ... 270696 32
Raymond et **Pardon**. 271738 236
Raynaud (F.), à Tessenderloo. . . (599111) 176
Rebeillard, à Lyon 265311 48
Regensburger (G.), à Cologne. . . (11323) 96
» 273097 238
Reich (J. A.), à Vienne. 270486 143
» . . . . (96226) 175
Reid (W. F.) et **Earle** (G. J. V.). . (11187) 98
Reinert (Emil), à Stuttgart. . . . (586623) 84
Reiszert (Arnold), à Berlin). . . . (92794) 3
Reuter (J.), à Fullerton. . . . . (587861) 19
Reychler, à Bruxelles. 270610 114
Ricard, à Forgues. 264750 36
Richards (J. W.) et **Rœpper** (Ch. W.), à Bethlehem (Etats-Unis). . . (602873) 219
Richner, à Bois-Colombes 262024 32
Rickmann et **Rappe**, à Kalk. . . (96196) 175
Riedel 263142 119
Rissmuller. 271474 232
Rithack (R.), à Nordhausen. . . . (95532) 174
Rivière. 270479 152
» 272314 233
Rivière de la Souchère 263300 113
Roca. 266550 135
Rod (A. V.) et **Rosenfels** (J.), à Pfersee-Augsburg. . . . . (1022) 23
Rodon (A. L. C.) et **Bretonneau** (L. A.), à Paris. . . . . (96772) 260
Rœsel (R.), à Darmstaldt . . . . (10791) 17
Rollfs et **Cie**, à Siegfeld. . . . . (97686) 208
Rogers, à Anvers . , ... 263831 47
Rohrmann et **Niedenführ** . . . 265156 38
» . . . . (95722) 174
Roos. 263036 34
Rosenberg (J.), à Berlin. . . . . (11078) 87
Rosenthal (O. S.), à Londres. . . (4062) 266
Rotten (MM.), à Berlin . . . . . (98201) 276
Röttgen. 263463 42
Rouma, à Paris. 265583 38
Rover 272394 233
Roy, à Paris. 262239 80
Royers. 267364 138
Rudolphs et **Landin**, à Stockholm. 272893 236
Ruffini, à Paris. . . . . (1827) 27
Ryan (T.), **Dyson** (A.) et la **United Alkali Company, Limited**, à Liverpool. . . . . (4227) 263

S

Sadtler (S. P.) et Hess, à Philadelphie . . . . (599197) 176
Sahlfeld (F.), à Hanovre. . . . . (18940) 180
Saint-Clermont et **Quignard** . . 263586 34
Salomonow (N.). . . . . (131) 28
Salzbergwerk, à Neustassfurt. . . (10137) 20
Sanderson (Thomas C.), à Brooklyn. (16324) 105
» 270338 143
Sandiland (A. H.), à Londres. . . (10462) 107
Sanford 269627 142
« 269628 159
Sartig 269192 141
Savage. 265664 38
Savigny (E. R.), à Londres. . . . (4467) 275
Savoye et **De Puigaudeau** . . . 269604 190
Scheufelen, à Oberlenningen. . . 265792 144
Scheufelen, à Barmen 266662 157
Scheulen, à Barmen 265395 40
Scheurer, Lauth et **Cie**, à Thann (Alsace) . . . . (95900) 127
Schiefner. 271007 198
Schiffer. 269130 157
Schiller (M.) à New-York . . . . (580652) 28
» 266457 48
Schimming (G.), à Charlottenburg. (11643) 20
» . . . . (12553) 20
Schirm (C. C.) et **Lessing** (O.), à Berlin. . . . . (94853) 107
« 263191 118
Schlœpfer et **Weiner** et **Cie**. . . 267205 144
Schlumberger (Th.), à Mulhouse (93009) 98
» 266806 114
Schmid, à Bruxelles 265944 78
Schmid (J.). . . . . (604571) 272
Schmidt (A.), à Cassel . . . . . (1211) 104
Schmidt (C.), à Magdebourg . . . (11781) 27
Schmitz. 268669 149
Schneider. 269940 67
Schneider (Hans), à Lodz (Pologne). (98438) 243
» . . . . (19634) 253
Schneider (Imer) 271996 194
Schneider, à Rivershill Ashton ou Mersey. 264593 43
Schnitzler. 265409 120
Schowel, à Magdebourg. 264404 35
Schrœder (Adolph), à Gœttingen. (97077) 223
Schuh. 270324 155
Schüler. 273058 232
Schultz (Gustave), à Munich. . . . (26771) 72
Schumacher, à Manchester. . . . 272210 235
Schupphaus (Ch. R.), à Brooklyn. . (11754) 95
Schwartz 269281 153
Schwartz (Y.), à Hanovre. . . . (12451) 183
Schwarz (Carl) et **Weishut** (A.), à Vienne. . . . . (12046) 17
» . . . . (12045) 22
Schwartzenberger 265428 119
Schwiening (G.), à Bettenhausen. (6052) 101
Schutowicz, à Guise. 270022 189
Scott. 268066 158
Secrétan 272843 237
Seifert (B. R.), ... (605977) 275
Selle (G.) . . . . (9215) 99
Seltey 265233 45
Servais (J. M.), à Luxembourg et **Gredt** (Q.), à Esch. . . . . (2997) 18
Shearer et **O'Brien**. 265871 44
Siemens (A. V.), à Berlin . . . . (7123) 19
Siemens frères et **Cie**. . . . . (19046) 182
Sinding-Larsen (A.), à Christiania. (8351) 103
Sinibaldi 257534 150

Smith	271549	234
Société Anilinœl, à Wulfing	267841	138
Société anonyme d'alimentation, à Paris	266079	78
Société anonyme de blanchiment, teinture et impression	264646	43
Société anonyme des Forges et Aciéries de Denain et Anzin	264761	112
«	266027	112
Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de St-Denis	264147	48
«	(94501)	60
«	266013	61
«	268172	63
«	268172	166
«	(11997)	170
«	(97210)	203
«	277610	247
Société anonyme des mines de Yauli	268097	139
«	270552	147
Société anonyme de Roubaix	272925	199
Société anonyme des verreries et glaces d'Aniche	264739	118
Société Bonnet et Floquet	267235	149
Société Buchner, à Trotha	267150	136
Société des carbures métalliques	270631	190
Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, Monnet et Cartier	267442	62
«	(21196)	69
«	(21197)	69
«	(29717)	72
«	(9947)	81
«	(95965)	122
«	266488	135
«	268607	140
«	(8175)	167
«	271986	194
«	(97099)	227
«	(97241)	228
«	(27527)	229
«	(29717)	229
«	(98433)	243
«	(98863)	245
«	(18017)	251
«	(19795)	257
«	(98030)	270
«	(10183)	272
Société de Commentry et Fourchambault	262737	111
Société Espinasse, à Paris	264778	78
Société d'exploitation des brevets Macdonald	263629	114
Société des fabriques bâloises de produits chimiques Bindschedler	266983	61
Société de Fives-Lille	269231	141
«	269235	141
Société française de l'acétylène dissous	266575	120
Société « La Granitine », à Bruxelles	268166	188
Société industrielle du Valais	267273	153
Société Kuma Limited	259417	32
Société Luppé et Heilbronner	269437	141
Société Lyonnaise de teinture, apprêt et gaufrage	267297	145
Société métallurgique de Champigneulles et Neuves-Maisons, à Pont St-Vincent	(1795)	263
Société Piatti et Cie, à Rome	263363	119
Société Plodex	270463	188
Société pour l'exploitation des brevets d'invention concernant l'industrie de l'alcool	269372	150
Société pour l'industrie chimique, à Bâle	274751	210
«	278609	250
«	(7659)	251
«	(12679)	527
Société Rouart, à Montluçon	273675	233
Société Spindler	273111	199
Société Thermo-Industrie	273066	197
Société de traitement de l'or combiné	268274	160
Société Vanoutryve, à Roubaix	267987	145
«	268381	146
«	269550	146
Société Velvril et Cie	272898	235
Société Xylolyse, à Zwadzki	269166	156
Soulage	272847	237
Spencer	266020	112
Spranger (A.), à Berlin	(18924)	180
Sprengstoff Actien Gesellschaft Carbonit, à Hambourg	(9664)	94
Springer (Dr)	272288	196
Stassfurter Chemische Fabrik (anciennement) Vorster et Grüneberg, à Stassfurt	(1989)	87
«	(96106)	179
Stattler et Strejz, à Vienne	264158	119
«	(4428)	265
Stead (J. E.), à Mildlesborough	(589197)	97
Steiger (J.), à Athènes	(29212)	221
Steinberg	269459	151
Stepens (A. G.), à Colorado-Springs (Etats-Unis)	(602526)	219
Sternberg (L.)	(5112)	108
«	269730	142
Steutzel, à Eichenbarleben (Saxe)	272835	232
Stevens (J. H.), à Newark	(599335)	178
«	(605931)	266
Stewart (Mme)	269250	146
Stocker, Meissner et Lander, à Rathenau	270434	143
Stoop, à Amsterdam	271762	130
Storer, à Glasgow	268187	160
«	(603797)	220
Stoules (E.)	(68)	104
Streadfield (F. W.), à Londres	(3303)	260
Strecker	263915	142
«	269936	143
Street	265298	187
«	267407	187
Strehlenert (R. W.), à Stockholm	(7876)	24
«	265892	40
Streich (H.), à Bonn	(95079)	178
«	271648	235
Strobentz et Fried	270655	123
Strong	266228	112
Stubenrauch	264101	117
Sturcke, à Jamaica	(601006)	177
Sturm	269615	187
Stutzer et Wernekinck	267980	151
Surre et Gazal	265949	39

T

Tabary	269625	146
Tallandeau, à Kerlaure	263937	134
Talleux et **Closse**	267795	159
Tamman (G.)	(5323)	85
Taquet et **Belleville**	264711	39
Tatham (W. F. et W.), à Philadelphie	(13886)	106
Temple, à Vienne	265027	80
Terreste	265754	12
Thate	269700	147
The Clayton Aniline Co Limited	262750	40
«	273018	166
«	273037	166
«	272384	196
«	275967	213
«	276007	214
The Electrical Copper Company Ltd.	273575	237
The Electric Rectifying and Refining Company Limited	262635	46
The non corrosive, preserving and fire resisting paint Co Limited, à Christchurch (Nouvelle-Zélande)	260740	32
Theodorovic, à Vienne	(949)	95
Théphonnet	269528	159
The publishing, advertising and trading Syndicate Limited	263068	41
Thérin	270415	159
The United Alkali Company Limited, à Liverpool	(97896)	263
The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited et **Haas**	277670	248
The Viscose Syndicate	271145	198
Thomas et **Prevost**, à Crefeld	259625	149
«	(9517)	276
Thomson (R. T.), à Londres	(17778)	176
Tiemann	229683	234
Tissier	263158	77
Trochmann, à Kiel	268175	149
Tucker, **Hughes** et **Société The Ferrico-Sodium**	269947	187
Turner et **Cie**	262601	33
»	(4657)	275
Twitchell (E.), à Cincinnati (Ohio)	(601603)	221

U

Urbain	262656	46

V

Valentiner et **Schwartz**, à Leipzig	266155	39
«	(2767)	88
Vereinigte Chemische Fabrik, à Leopoldhall	(2861)	23
Vereinigte Köln Kottwerte Pulverfabriken	269422	157
Verley	269884	155
Vial, à Paris	269641	142
Vidal (Henri Raymond), à Paris	264384	7
«	264510	9
«	264511	9
«	264512	9
«	264867	9
«	264900	10
«	231188	13
«	(16449)	14
«	(2868)	21
Vidal (Henri Raymond), à Paris	265854	39
«	267403	62
«	(13093)	68
«	(95755)	123
«	272600	130
«	(5691)	132
«	(5555)	132
«	(6694)	168
«	(5689)	168
«	(5690)	168
«	(14132)	170
«	264867	212
«	(98437)	244
«	(99039)	246
Ville (Jules), à Montpellier	(98436)	244
Vincent (C.)	272613	197
Volney (C. W.), à New-York	(592485)	95
«	271840	238
«	271842	238
Von Feszky	268331	157
Von Helmolt (H.), à Grunau	(92707)	25
Von Linde	266900	136
Von Schenk (B.), à Heidelberg	(586567)	24
Von Stubenrauch (A.)	(4493)	94
Voswinkel (A.), à Berlin	(2927)	83

W

Wackernie	267177	150
Walker (W.), à Birmingham	(19308)	174
Wallace (J. Sa), à Belfast, et **Castell-Evans**, à Hornsey	(2931)	18
Wallace (R. W.) et **The Electro-Metallurgical Company Limited**, à Londres	(585993)	25
Walter (J.), à Bâle et **Lehmann** (C.) à Muskau	(20290)	176
Wendrowski (Herm.), à Cologne	(97115)	230
Warburton (William), à Stockport	270794	148
«	(96542)	739
Wart (W.), **Popp** (F. W.) et **Bradley** (J. J.), à Birmingham	(19640)	172
Weiffenbach	269936	188
Weil (Hugo), à Bâle	274505	210
Weil et **Lévy**, à Paris	269980	187
Weinberg (A.)	(95)	101
Weiss (Geo. W.), à Charlottenbourg	(94634)	68
Weiss (Joseph), à Heidenheim-sur-Brenz	(586750)	99
Weizmann	265291	11
»	265292	11
Westphalische-Anhalt. Sprengstoff Actien Gesellschaft, à Wittemberg	(12084)	94
»	(97401)	266
Wichmann (C.), à Londres	(1778)	260
Wilczenski	271707	233
Wilmowsky	267563	155
Wilson et **Kestner**, à Lille	268843	149
Wilson (E. S.) et **Stewart** (E.), à Londres	(20410)	257
Witt (Otto N.), à Berlin	(93312)	5
»	(20676)	68
Wœlker (à New-Jersey)	270808	191
»	270809	191
Wohl (Paul) et **Heinzerling**, à Francfort	(97899)	264
Wohle (Salo) et **Irwing** (A. C.), à Highgate	264721	40
Wojtasiewitsch (S.)	(286)	103

Wolf 264078 114
» 269461 157
Wolf (Sebastian), à Triebscheiderhof. (95961) 177
Wolffenstein (R.) et **Bandow** (E.), à Berlin . . . . (12563) 81
Woltereck (H. C.), à New-York . . (589801) 25
» . . 270384 143
Wolters 270497 154
Woolford (James), à Londres . . . (598721) 173
Worsley (P. J.) et la **United Alkali Company Limited**, à Liverpool. . . . . (591) 262
Wulff (L.), à Schwerin . . . . . (95183) 174
Wüstenhagen 271557 194
Wylde (J. R.) et **Kynaston** (J. W.). (605369) 262
» . (17667) 176

Y

Young (W.) et **Glover** (S. et T.), à Saint-Helen . . . . (20125) 178
Yvonneau. 272372 239

Z

Zach (Carl), à Vienne . . . . . . (98230) 265
Zacher (G. F.), à Hambourg . . . (587777) 25
» . . . 263822 35
» . . . (2308) 262
Zanetti, à Bologne 269460 190
Zdarck 272432 231
Zee (Otto), à Eisfeld. 265212 118
» . . . . (95886) 177
Zimmermann, à Londres . . . . (20697) 181
Zuaznavar. 263990 45
Zublin (Henry) et **Zingg** (A.), à Fratte di Salerno (Italie) . . . . (13083) 73
Zundel 273010 197
Zchörner, à Vienne 268467 158

Table des Rubriques sous lesquelles sont classés les Brevets

Alcool. — Ether. — Vinaigre. — Produits fermentés. — Brevets français ; pages : 46, 149, 150, 231.
Brevets étrangers ; pages : 264.

Colorants et matières premières pour leur préparation. — Brevets français ; pages : 7, 60, 128, 166, 209, 241.
Brevets étrangers ; pages : 3, 13, 49, 54, 56, 68, 121, 131, 161, 167, 171, 201, 215, 241.

Combustibles. — Eclairage. — Gaz. — Brevets français ; pages : 30, 119, 189, 239.
Brevets étrangers ; pages : 28, 109, 178, 222, 265.

Corps gras. — Savons. — Bougie. — Parfumerie. — Brevets français ; pages : 77, 154, 233.
Brevets étrangers ; pages : 27, 109, 221.

Cuirs et peaux. — Tannerie. — Brevets français ; pages : 80, 158, 235.
Brevets étrangers ; pages : 96, 178, 223.

Electrotechnique.
Brevets étrangers ; pages : 104, 174, 229, 261.

Engrais — Amendements. — Brevets français ; pages : 45, 153, 232.
Brevets étrangers ; pages : 97, 177, 267.

Epuration et utilisation de résidus industriels.
Brevets étrangers ; pages : 96, 223, 266.

Essences. — Vernis. — Caoutchouc. — Cires. — Brevets français ; pages : 78, 98, 155, 234.
Brevets étrangers ; pages : 119, 182, 222, 229.

Filature. — Brevets français ; pages : 40, 148, 200.
Brevets étrangers ; pages : 230.

Industries diverses. — Brevets français ; pages : 31, 191.
Brevets étrangers ; pages : 101, 184, 260.

Matériaux de construction. — Chaux. — Ciments. — Brevets français ; pages : 31, 134, 191, 240.
Brevets étrangers ; pages : 221, 263.

Metallurgie. — Electrométallurgie. — Brevets français ; pages : 111, 113, 159, 160, 187, 235, 236.
Brevets étrangers ; pages : 17, 101, 172, 219, 260.

Papeterie. — Cellulose. — Brevets français ; pages : 80, 157, 235.
Brevets étrangers ; pages : 25, 107, 177, 265.

Photographie. — Brevets français ; pages : 30, 134, 188, 238.
Brevets étrangers ; pages : 98, 183, 229.

Poudres. — Explosifs. — Brevets français ; pages : 117, 187, 238.
Brevets étrangers ; pages : 94, 178, 222, 266.

Produits alimentaires et autres et leur conservation. — Brevets français ; pages : 77.
Brevets étrangers ; pages : 27, 109, 264.

Produits chimiques. — Electrochimie. — Brevets français ; pages : 33, 135, 191.
Brevets étrangers ; pages : 19, 104, 174, 220, 261.

Produits organiques à usage médical et divers. — Brevets français ; pages : 48, 152, 232.
Brevets étrangers ; pages : 29, 81, 179, 223, 225, 267.

Sucre. — Amidon. — Gommes. — Brevets français ; pages : 46, 150.
Brevets étrangers ; pages : 25, 107, 177, 221, 264.

Teinture. — Apprêt. — Impression. — Brevets français ; pages : 41, 144, 145, 198.
Brevets étrangers ; pages : 99, 172.

Verrerie. — Céramique. — Brevets français ; pages : 118, 188, 238.
Brevets étrangers ; pages : 25, 177, 263.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1897

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Sur la forme actinomycosique du bacille de la tuberculose ; par le Prof. FRIEDRICK.

Paralysie du nerf récurrent au cours d'une sténose mitrale, par ORTNER.

Hématologie :

FR. PICK : Division indirecte des globules du sang.

Physiologie :

PARLOFF : Expériences sur la sécrétion de l'estomac. — BORISCHPOLSKY : Modifications de l'excitabilité de l'écorce cérébrale sous l'influence de la rotation.

Pathologie interne :

FR. PICK : Contribution à l'étude de la fièvre hépatique intermittente.

Gynécologie :

L'exploration externe en obstétrique, par le Prof. LEOPOLD.

Thérapeutique :

ÆMMER : De la toxicité de l'airol. — MABERLY : Traitement de la dysenterie par différentes variétés de monsonia.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr PÉRAIRE.

Nécrologie.

Tables des matières.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 2

Les Diamants, par M. William CROOKES, F. R. S. 3

Dépôts d'alluvion 3

Les filons 3

Travaux souterrains 4

Manipulations préparatoires 4

Matériel à laver et à concentrer 4

L'atelier 5

Surveillance 5

Le diamant 5

Sur la composition et la valeur alimentaire du pain du marché de Lisbonne, par A. DE SEABRA 6

Les minerais de Cobalt de la Nouvelle-Calédonie, par M. HERRENSCHMIDT 8

Emploi de l'aluminium dans la fabrication de l'acier 9

Bibliographie 10

Traité de chimie organique (Tome II), par A. BEHAL 10

Le verre et le cristal, par M. HENRIVAUX . . 10

Histoire d'un Esprit, par M. DUCLAUX 11

Les théories physico-chimiques, par A. REYCLER, professeur à l'Université libre de Bruxelles 13

Cours de chimie organique, par ŒCHSNER DE CONINCK, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier, membre de la Société de biologie, lauréat de l'Académie des sciences et de l'Académie de médecine de Paris . . . 14

Manuel pratique d'analyse chimique appliqué à l'examen des produits industriels et commerciaux, par Emile FLEURENT, docteur ès-sciences, professeur remplaçant du Cours de chimie industrielle au Conservatoire national des Arts et Métiers. 14

Les eaux potables, — Procédés actuels d'appréciation de leur valeur hygiénique, par le Dr BRÉVILLE, pharmacien de 1re classe, lauréat des hôpitaux de Paris . . . 14

Annonces 14-18


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LES DIAMANTS (1)

Par **M. William Crookes**, F. R. S.

Extrait des Chim. News, 1897, n°s 1961 et 1962.

Les plus célèbres mines de diamants sont celles de Kimberley, De Beers, Dutoitspan, Bulfontein et Wesselton. Elles se trouvent à 28°43′ de latitude sud et à 24°46, de longitude est. La ville de Kimberley est située à 4 042 pieds au-dessus du niveau de la mer. Il y a dans cette région encore d'autres mines, mais leur importance est jusqu'à présent secondaire. Kimberley se trouve, pour ainsi dire, au centre de cette contrée diamantifère. Outre ces mines, il en existe encore dans l'État libre d'Orange, à 60 milles environ de Kimberley, deux autres qui ont acquis une certaine importance, ce sont : Jaggersfontein et Coffefontein.

Dépôts d'alluvion. — Avant de décrire la méthode d'extraction des diamants actuellement suivie dans ces différentes mines, je vais commencer par ce qu'on appelle « River Washings », des exploitations où l'on peut voir, dans toute leur originale simplicité, les méthodes de travail et les primitives machines, depuis longtemps abandonnées dans les centres importants. Ces explications révèlent une phase intéressante de l'industrie diamantaire. Le travail y est encore fait de la manière primitive qui a été suivie après la première découverte des diamants : chaque homme, aidé seulement de quelques indigènes et se servant d'un matériel primitif, exploite sa propre petite concession.

Le principal centre de ces sortes d'exploitations est à Klipdom n° 2, situé à une trentaine de milles environ au nord-ouest de Kimberley. La pente qui conduit à Klipdom n° 2 nécessite un parcours d'une douzaine de milles dans un de ces vieux véhicules africains qui deviennent de plus en plus rares à mesure que le chemin de fer commence à sillonner ces contrées. Ce n'est pas une route, à proprement parler — un simple sentier fait par le continuel va-et-vient des innombrables attelages de bœufs et de mulets.

Les diamants provenant des dépôts d'alluvion appartiennent à différentes variétés, comme si chaque mine située dans le voisinage y avait contribué pour sa part. Les échantillons sont marbrés, rayés et contiennent une notable proportion de pierres de très bonne qualité. On serait presque tenté de dire que seules les meilleures et les plus grandes aient résisté à l'action destructive des temps anciens.

Les diamants tirés des dépôts valent 40 °/₀ environ plus que ceux trouvés à Kimberley : si, en moyenne, les diamants, grands et petits, des mines de Kimberley et de De Beers ont une valeur de 26 shillings 6 deniers le carat, la valeur des diamants des dépôts est représentée par 40 shillings.

Les filons. — Les cinq mines dont il a été question sont situées dans un cercle de 3 1/2 milles de diamètre. Ces mines sont creusées dans les filons plongeant à une profondeur inconnue, leurs côtés restant toujours sensiblement parallèles.

Les filons sont d'origine volcanique, remplis par en bas d'un mélange hétérogène de fragments des roches qui les entourent de toutes parts ainsi que de roches plus anciennes, telle une variété de granit mélangé à une masse argileuse, dure, bleuâtre.

La masse qui remplit les filons est ordinairement appelée « terre bleue » et elle est constituée par un mélange de schistes argileux, de roches éruptives, de galets et de cristaux d'un grand nombre de minéraux. C'est cette fameuse terre bleue qui recèle les diamants.

Les premiers 70 à 80 pieds de la mine de Kimberley sont remplis de ce qu'on appelle « terre jaune », sous laquelle se trouve la « terre bleue ». Cette position de la terre jaune sur la terre bleue est commune à toutes les mines. La terre bleue n'a point subi de profondes altérations et elle doit sa coloration, en premier lieu, à la présence d'oxydes de fer inférieurs. Lorsque l'air atmosphérique a libre accès, le fer subit une oxydation et la terre acquiert une teinte jaune. L'épaisseur de la terre jaune constitue ainsi, en quelque sorte, une donnée qui permet d'évaluer la profondeur à laquelle ont pénétré l'air et l'humidité.

L'argile diamantifère en terre bleue ne paraît pas avoir subi l'action d'une chaleur intense, car les fragments qu'on y rencontre ne sont pas fondus sur les bords. La force éruptive était probablement fournie par la vapeur ou les gaz d'eau, agissant sous une forte pression mais à une température relativement faible. Selon M. Dunn, on a découvert, dans la mine de Kimberley, à une profondeur de 120 pieds, plusieurs coquilles d'eau douce, ce qui semble indiquer qu'ici il n'y avait pas de bouleversement.

Qu'on me permette de citer le passage relatif à une visite faite à Kimberley, en 1872, par M. Paterson ; il est extrait d'un mémoire présenté à l'Association des Géologues et donne la description des premiers jours de la mine de Kimberley.

« Les New Rush diggings (c'est ainsi que la mine de « Kimberley a été appelée au début) sont situés dans un « espace oval, enfermé de toutes parts ; son grand dia- « mètre est de 1 000 pieds, le petit diamètre atteint à « peine 700 pieds.

« Ici, toutes les concessions ayant 31 pieds carrés cha- « cune, sont indiquées par des chemins de 12 pieds en- « viron de largeur et elles alternent tous les 60 pieds. « Sur ces chemins est assis, à côté d'un pieu enfoncé en « terre, le propriétaire de l'exploitation, surveillant d'un « œil vigilant les bêcheurs cafres en bas. Ceux-ci met- « tent à nu la terre diamantifère, en remplissent des ba- « quets et montent ces derniers au moyen d'une poulie « fixée au pieu là-haut ».

Bientôt naquit, pour les concessions, la difficulté de travailler sans empiéter sur les droits des concessions voisines. Un système d'ascenceurs a été alors adopté, qui a continué à fonctionner pendant toute l'année 1873, et quoique la mine fût ainsi moins pittoresque qu'auparavant, elle présentait néanmoins, au clair de lune surtout, un aspect d'une étrange beauté. Mais d'autres dangers menaçaient maintenant la mine : l'enlèvement de la terre bleue minait les murs des filons, des éboulements fréquents se produisaient, ensevelissant des exploitations de haute valeur et menaçant constamment la vie des ouvriers. Et comme on était forcé de descendre de plus en plus bas, l'eau commençait à faire son apparition et des travaux de puisage devenaient nécessaires.

On comprit bientôt que les mines ouvertes avaient fait leur temps et alors, peu à peu, le système de travaux souterrains a été introduit.

Pendant cette phase transitoire, les puiseurs propriétaires qui, auparavant, étaient à même d'exploiter une concession ou deux, près de la surface, ne pouvaient plus travailler en présence des difficultés de toutes sortes et de lourdes charges. C'est ainsi que les exploitations changeaient constamment de propriétaires ; elles devien-

(1) Conférence faite devant la « Royal Institution ».

nent d'abord la propriété d'un nombre limité de capitalistes, passent ensuite entre les mains d'un certain nombre de petites sociétés et finalement toutes les mines sont acquises par la « De Beers Consolidated Mines, Limited ».

La superficie des différentes mines est de

Kimberley	33	acres
De Beers	22	»
Dutoitspan	45	»
Bulfontein	36	»

La matière contenue dans les différents filons n'est pas toujours absolument identique. Les diamants de chaque filon ont des propriétés différentes, ce qui montre que les soulèvements n'ont pas été brusques et simultanés, mais qu'ils sont dûs à plusieurs éruptions successives. Même dans la même mine il y a des indices visibles de plus d'une éruption.

La terre bleue provenant des différentes mines ne montre pas le même degré de richesse en diamants, mais le rendement est à peu près constant pour la même mine. En 1890, le rendement par charge de terre bleue était de :

Pour la mine de Kimberley	de 1,25 à 1,5	carats
» » » De Beers	de 1,20 à 1,33	»
» » » Dutoitspan	de 0,17 à 0,5	»
» » » Bulfontein	de 0,5 à 0,33	»

Travaux souterrains. — En présence des développements incessants que subissent les procédés d'exploitation, je ne peux décrire que le procédé qui était employé au temps de ma visite. Dans la roche, des puits sont creusés à une distance des filons suffisante pour les protéger contre les éboulements qui pourraient se produire dans la mine ouverte. Ces puits sont reliés entre eux, à différentes hauteurs, par des tunnels, distants les uns des autres de 120 pieds environ et traversant la mine de l'ouest à l'est. Les tunnels sont reliés à deux autres allant du nord au sud, l'un près du côté ouest de la mine et l'autre à mi-chemin de ce côté et le bord est de la mine. Les tunnels ouest ainsi que les tunnels est envoient des embranchements qui, arrivés près de la roche, s'épanouissent en galeries auxquelles on donne une largeur telle que leurs côtés arrivent jusqu'à la terre bleue et une longueur suffisante pour leur permettre de traverser cette terre. Lorsque la roche que contient la partie supérieure de la mine est abattue, elle tombe et remplit en partie l'espace libre. Le mineur alors monte sur les matériaux abattus, perfore la terre bleue et une fois le but atteint, les débris tombent.

Le spectacle qui se présente sous terre déconcerte tout bonnement et n'est point conforme à l'idée que l'on se fait généralement d'une mine de diamants. En bas, tout est malpropreté, boue, saleté ; des hommes à moitié nus, noirs comme l'ébène, aux formes athlétiques, transpirant par tous les pores, vont dans toutes les directions, travaillant avec un marteau, frappant avec un pic, poussant çà et là les brouettes et, dominant tous ces bruits, des chants étranges éclatent et augmentent en force et en rythme lorsqu'il s'agit de vaincre un effort musculaire intense. Ce spectacle rappelle plutôt une mine de charbons qu'une mine de diamants et toute cette puissante organisation, cette excessive dépense d'énergie, ces coûteuses machines, cet incessant et ingrat labeur se poursuivant nuit et jour, tout cela pour arracher à la terre quelques pierres et en parer les doigts de nos dames !

Manipulations préparatoires. — Par suite de ses propriétés réfractaires, la terre bleue fraîchement sortie des mines doit être soumise à l'action des agents atmosphériques avant d'être pulvérisée. On l'étale d'abord sur des dalles *ad hoc*. Bientôt la chaleur solaire et l'humidité font sentir leurs effets : les blocs, si durs au moment où ils viennent d'être extraits, commencent à tomber en poussière. Et, arrivé à cette phase, le traitement des diamants prend plutôt l'aspect d'une exploitation agricole que d'une exploitation minière.

Pour étendre cette pulvérisation par les agents atmosphériques même aux plus gros blocs, la terre est fréquemment hersée et arrosée de temps en temps. Le temps nécessaire pour réduire la terre en poussière, avant de pouvoir la laver, dépend de la saison et de la quantité des pluies ; en thèse générale, la terre se prête d'autant mieux au lavage qu'elle a été soumise plus longtemps à ce traitement préliminaire. Quand le traitement est terminé, la terre bleue, devenue une sorte d'argile molle et friable, est de nouveau chargée sur des brouettes et conduite vers les machines à laver d'où, agitée avec de l'eau, elle est poussée à traverser une série de cylindres tournants munis de trous d'environ un pouce en diamètre. Les fragments trop gros pour passer à travers ces cylindres sont encore une fois soumis à l'action des agents atmosphériques, ou bien ils sont jetés dans des concasseurs.

Matériel à laver et à concentrer. — La fine terre qui a passé à travers les trous du cylindre est entraînée par un fort courant d'eau et tombe dans les bassines à laver. Ces bassines, en fer, ont 14 pieds en diamètre et sont munies de dix bras dont chacun est pourvu de six à sept dents placées en forme de spirale, de telle manière que, lorsque les bras tournent, les dents poussent le dépôt dense vers les bords extrêmes de la bassine, tandis que les matériaux plus légers sont entraînés vers le centre et enlevées par un courant d'eau. C'est le dépôt lourd qui contient les diamants ; il reste au fond de la bassine et près de son bord extrême ; il est enlevé toutes les dix ou douze heures par une large ouverture pratiquée dans le plancher de la bassine.

La quantité moyenne de terre bleue passée à travers chaque bassine est de 400 à 500 charges en dix heures et le dépôt laissé dans la bassine par cette quantité de charges est de trois à quatre charges, qui sont envoyées vers le pulsateur pour leur plus forte concentration.

C'est un appareil ingénieux, quelque peu compliqué, destiné à achever le gravier diamantifère provenant de la terre bleue et déjà réduit une centaine de fois ; le pulsateur pousse la concentration encore plus loin, jusqu'à ce que les pierres puissent être enlevées avec la main. La valeur des diamants contenus dans une charge de terre bleue telle qu'elle sort des mines est de trente shillings environ : une charge de gravier réduit une centaine de fois et envoyé des bassines au pulsateur vaut 150 livres sterling.

La pièce où se fait le triage est longue, étroite, bien éclairée. Le gravier, encore humide, y est apporté dans des tamis et renversé en tas sur des tables recouvertes de plaques de fer. A un bout de ces tables on jette les plus gros morceaux ; vient ensuite le gravier qui a passé à travers les trous de 3/8 de pouce, puis, successivement, le gravier de plus en plus fin. Le premier triage, qui présente les plus grandes chances de vol, est fait par des blancs qui méritent toute confiance. Poussant le tas de gravier vers sa droite, le trieur en prélève une portion qu'il étale au milieu de la table au moyen d'un instrument plat fait avec une feuille de zinc. Cet instrument lui permet d'apercevoir rapidement les grains, il les saisit et les jette dans une petite caisse en étain placée en face

de lui. La matière travaillée est alors enlevée par la gauche, une nouvelle portion de gravier est prélevée, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le contenu du tamis soit épuisé, et alors un nouveau tamis est apporté.

Le diamant a un éclat si particulier qu'il est impossible de se tromper. Sur la table de triage les pierres apparaissent comme des lames de gomme arabique, mais avec un éclat interne qui les fait aisément distinguer des autres pierres.

Les sensations que l'on éprouve à regarder travailler les trieurs sont bien faibles en comparaison de l'émotion que l'on ressent quand, prenant la place d'un trieur, on fait sortir du gravier les diamants décrits ordinairement comme les plus grands et les plus beaux que l'on ait trouvés depuis bien longtemps. Mais l'intérêt que l'on apporte à ce travail tombe bien vite, quand le trieur amateur est informé que ces diamants ne peuvent être emportés en guise de souvenir !

Il arrive parfois que plus de 8 000 carats de diamants sont isolés en un jour, ce qui représente une valeur de dix mille livres anglaises.

Les diamants affectent toutes les couleurs, depuis le jaune foncé jusqu'au blanc pur et le noir jais, depuis le brun foncé jusqu'au jaune paille ; il y en a aussi qui sont verts, bleus, roses, jaunes, orangés, opaques.

L'atelier. — De la salle de triage les diamants sont portés à l'atelier où ils subissent un lavage aux acides, après quoi ils sont classés par les taxateurs suivant leur couleur et leur pureté. C'est une vraie scène des mille et une nuits que de voir ces taxateurs à l'œuvre, dans cette salle à l'abri du feu et des voleurs.

Les tables sont littéralement jonchées de pierres provenant de la grossière terre bleue, pierres de toutes les grandeurs, lavées, brillantes, d'un prix inestimable, pierres qui seraient convoitées par tout homme et par toute femme, et « last but not least », pierres qui vont probablement faire sentir leur influence sur le développement et l'histoire de tout un énorme continent.

Après que le gravier diamantifère eût été lavé au point qu'on puisse enlever les pierres avec la main, on peut très bien les séparer en se basant sur leurs poids spécifiques respectifs. La table ci-dessous donne les poids spécifiques des minéraux que l'on rencontre sur les tables de triage. J'y ai consigné également les poids spécifiques de deux liquides très utiles.

	Poids spécifique
Graphits	2,5
Quartzite et granit	2,6
Béryl	2,7
Mica	2,8
Horneblende	3,0
Iodure de méthyle	3,3
Diamant	3,5
Acétate de thallium et de plomb	3,6
Grenat	3,7
Corindon	3,9
Zircon	4,4
Barytine	4,5
Fer chromé et titané (minerais)	4,7
Magnétite	5,0

Cette table montre que, si je jette le mélange de minéraux dans l'iodure de méthyle, l'horneblende et tous les minéraux à poids spécifique inférieur resteront à la surface, tandis que le diamant et tous les minéraux à poids spécifique supérieur tomberont au fond du liquide. Si, maintenant, je prends ces minéraux lourds et que je les jette dans l'acétate de thallium et de plomb, ils tomberont au fond, à l'exception du diamant qui flotte à la surface et peut être facilement enlevé.

Surveillance. — Il n'est pas étonnant que dans le cas de pierres aussi précieuses, représentant, sous un faible volume, une très grande valeur, une surveillance active est exercée. Les lois concernant l' « Illicit Diamond Buying » (achat illicite de diamants) sont sévères et le droit de visite corporelle est admis. Mais, en réalité, il est difficile à un employé indigène de voler des diamants ; même s'il réussissait à s'approprier une pierre, il lui serait à peu près impossible de s'en défaire, attendu que la personne qui serait même tenté de l'acheter, préférerait certainement une bonne récompense pour la découverte d'un vol, plutôt que de courir le risque d'une condamnation aux travaux forcés.

Avant la promulgation du « Diamond Trade Act », les vols de diamants atteignaient à peu près un million de livres par an.

C'est le système de surveiller les indigènes, le « compound » système, comme on l'appelle, qui présente de grandes garanties contre le vol. Un « compound » est un grand carré, d'une étendue de 20 acres environ, entouré de toutes parts d'une rangée de bâtiments à un étage. Ces bâtiments sont divisés en salles, dont chacune héberge une vingtaine d'indigènes. Une haute clôture en fer, à dix pieds de distance des bâtiments, entoure le compound. Dans l'enclos se trouve un magasin où les indigènes peuvent acheter à bon marché tout ce qu'il leur faut ; bois et eau leur sont fournis gratuitement.

Au milieu est un grand bassin de natation à eau courante et le restant de l'espace libre est destiné aux jeux, danses, concerts, en un mot, à tous les amusements et plaisirs que l'esprit inventif des indigènes peut désirer.

Les cas d'accident ou de maladie sont également prévus : un hôpital bien monté est là et les malades y sont soignés. Soins médicaux, nourriture, etc., sont gratuitement fournis par la Compagnie.

En règle générale, les indigènes appartenant à la bonne classe, Zoulous, Matabélés, Basutos, Bechuanas, sont honnêtes et dévoués quand on les traite bien. Dans le compound, on peut voir des représentants de presque toutes les tribus africaines.

Chaque tribu se tient ensemble et une promenade autour des bâtiments bordant le compound est une belle leçon d'ethnographie illustrée. Ici nous voyons un groupe de Zoulous, ailleurs les Kisgos, les Basutos ; là on aperçoit les Matabélés, les Bechuanas, les Pondos, les Shangains, les Swazis et d'autres tribus moins connues, chacune d'elles formant un groupe distinct en se promenant et lançant des appels amicaux.

Les costumes qu'on aperçoit dans le compound sont variés et originaux. Un grand nombre de ces indigènes sont de véritables dandis, tandis que d'autres, au contraire, pensent qu'un large mouchoir aux couleurs criardes ou bien une paire de lunettes et un sourire suffisent, dans ce chaud climat, pour satisfaire à toutes les exigences de la civilisation.

Le diamant. — Les diamants de chaque mine ont des propriétés si distinctives qu'un acheteur expérimenté reconnaît immédiatement la localité d'où provient telle ou telle partie de pierres.

Les mines de Kimberley et de De Beers se distinguent par leurs gros cristaux jaunâtres ; Dutoitspan est riche en pierres, diversement colorées, pendant que Bulfontein (un demi mille plus loin) produit de petites pierres blanches, parfois tachetées et rayées, mais jamais colorées. Les diamants de la mine de Wesselton sont presque tous de forme irrégulière, un cristal parfait y est rare et la plupart des pierres sont blanches, quelques-unes seulement sont jaunes ; les diamants de la mine de Leicester ont un aspect craquelé, rayé ; ils sont blancs, irrégulièrement cristallisés et très durs.

Les mines de Newlands, dans le Griqualand Ouest, récemment découvertes, sont remarquables par la blancheur de leurs diamants et la forme régulièrement octaédrique des cristaux. Les pierres de Jagersfontein, dans l'Etat libre d'Orange, tiennent le record de la pureté de couleur et d'éclat et ils possèdent cet éclat particulier nommé « éclat d'acier » qu'ont toutes les pierres précieuses des Indes.

Les pierres de Jagersfontein valent à peu près le double que celles de Kimberley et de De Beers.

Les diamants énormes sont plus communs qu'on ne le croit généralement : des pierres pesant plus d'une once (151 : 5 carats) ne sont pas rares à Kimberley et il ne serait guère difficile d'en assembler une centaine.

Il n'y a pas longtemps, j'ai vu, dans les bureaux de Weinher, Beit et Cº, huit cristaux parfaits, dont l'un pesait deux onces, tous les autres avaient plus d'une once. Le plus grand diamant connu — véritable montagne de lumière — pèse 970 carats, plus d'une livre. Il a été trouvé, à Jagersfontein, il y a quatre ans. Sa couleur est parfaite, mais il présente, à l'intérieur, une petite tache noire.

Les diamants dont la grosseur a moins d'une fraction de grain échappent à l'œil des trieurs et sont perdus. Un examen microscopique de la terre bleue de Kimberley traitée au préalable aux dissolvants appropriés, révèle la présence de diamants microscopiques blancs, colorés et noirs.

Deux à trois millions de carats sont extraits, tous les ans, des mines de Kimberley, et comme cinq millions de carats valent une tonne, cette quantité représente une demi tonne de diamants environ. Jusqu'à la fin de 1892, dix tonnes de diamants d'une valeur de soixante millions de livres sterling ont été trouvés dans ces mines.

Cette quantité pouvait être mise dans une caisse de cinq pieds carrés sur six pieds de hauteur.

Le diamant est un article de luxe pour lequel il n'y a qu'une demande limitée. La dépense annuelle faite pour l'achat de diamants est évaluée à quatre à quatre millions et demi de livres, et si la production n'est pas régularisée par la demande il va y avoir surproduction dont le commerce aura à souffrir. Mais, en régularisant la production, les directeurs de la Compagnie sont parvenus, jusqu'à présent, à maintenir les prix.

D'autres Compagnies, ainsi que des personnes particulières récoltent, tous les ans, des diamants pour la somme d'à peu près un million de livres.

SUR LA COMPOSITION ET LA VALEUR ALIMENTAIRE

DU PAIN DU MARCHÉ DE LISBONNE

Par **A. de Seabra**.

Il y a toujours à distinguer, dans le pain, deux parties essentielles, *la croûte* et *la mie*, caractérisées parfaitement par la couleur, la densité, la structure physique et la composition chimique. Dans la croûte, la grandeur des vésicules ou yeux est très petite, l'amidon est dextrinisé, donc rendu soluble, dans une forte proportion, par la plus grande élévation de température qu'elle subit ; elle présente presque toujours quelques parties brûlées ou réduites en charbon. L'analyse élémentaire y décèle presque la même proportion de principes trouvés dans la mie, cependant, elle les renferme sous des formes moléculaires différentes.

Les proportions de la croûte et de la mie varient beaucoup et avec le poids et la forme du pain ; à Paris, cette proportion est de 24, 25, 26 ou 27 parties pour 76, 75, 74 ou 73 de mie ; d'après M. Barral, la proportion de la croûte varie entre 16 et 42 %, comme des limites extrêmes.

A Lisbonne, d'après les analyses que nous avons eu l'occasion de faire au Laboratoire de la Station de Chimie agricole, ces limites sont de 21 % dans le pain de famille (500 et 1 000 grammes) et de 43 % dans les petits pains de luxe (150 grammes et encore moins). Nous pouvons présenter comme des moyennes dans le gros pain de Lisbonne 27 % et dans le petit pain de luxe 42 %.

Le rapport de la croûte à la mie a une importance majeure dans la valeur alimentaire du pain parce que la croûte, quoique présentant, dans le même poids de substance à l'état normal, une plus grande richesse en principes alimentaires, elle est en vérité moins riche, parce que son azote se présente dans une forte proportion sous une forme insoluble, tandis qu'il arrive le contraire pour la mie ; la croûte présente seulement cet avantage sur la mie, d'avoir l'amidon rendu soluble, ce qui n'est guère avantageux, attendu que cette solubilisation était toujours possible pendant la mastication et l'insalivation qui suivent.

Les expériences sur la digestibilité comparée de la croûte et de la mie, de différents pains du marché de Lisbonne, que nous avons eu aussi l'occasion d'essayer à la Station de Chimie agricole, en 1892, viennent à l'appui de notre affirmation.

Pour cent d'azote total la différence entre l'azote assimilable de la croûte et de la mie s'élève à 10,20 et 9,50 en faveur de la mie respectivement dans le pain *troupier* (de muniçao) et le pain *villageois* (saloio) étant d'autant plus élevée que la croûte est plus noire (réduite quelquefois même en charbon), et étant la plus petite quand le pain présente la croûte à peine jaunie, comme dans le bon pain espagnol (fabriqué à Lisbonne), où elle n'est guère supérieure à 1,10 %.

Dans le tableau suivant, nous présentons ces différences rapportées à 100 d'azote total, dans quelques échantillons de pain de la consommation publique.

Nº de l'échantillon	Désignation du produit	Azote assimilable en plus, dans la mise, % d'azote total
1	Pain villageois (*saloio*)	10,20
3	Pain de la boulangerie anglaise (de Lisbonne)	4,99
4	Pain de troupe (*munição*)	9,50
5	Pain de famille	1,33
6	Idem	4,49
7	Pain de luxe	1,24
8	Pain de toute farine	3,13
11	Pain de blé *cascalvo*	4,10
12	Pain de *Meleças* (1)	1,55
13	Pain de famille	6,10
14	Idem	0,31
16	Pain de blé dur (fabric. espagnole)	1,07
17	Pain de blé dur (fabrication de la province d'Alemtejo)	5,12
18	Idem, de blé *anafil*	9,86
19	Pain de famille	2,35

(1) On vend à Lisbonne sous ce nom, le pain fabriqué dans un petit village des environs, fabriqué avec du blé *durazio*.

Cette différence toujours en faveur de la digestibilité de l'azote de la mie vient mettre en lumière l'erreur où l'on est en général, croyant la croûte plus nourrissante que la mie ; tandis qu'elle l'est seulement quant à la digestion de l'amidon.

L'humidité de la croûte et de la mie peut aussi différer de beaucoup ; nous pouvons présenter comme des moyennes pour la mie du gros pain de Lisbonne (500 grammes ou plus), 38,6 et des petits pains de luxe (150 grammes et moins) 38,5 ; pour la croûte des mêmes qualités, 22 % pour les premiers et 14,9 % pour le second.

Comme la proportion de la croûte à la mie varie aussi avec le poids et la forme du pain, dans le rapport du volume à la surface extérieure, et comme la proportion d'eau varie aussi de la mie à la croûte, il arrive que l'humidité du pain varie de même. Nous avons ainsi obtenu par le calcul les deux moyennes ci-dessus pour les deux principaux types de pain de Lisbonne.

Gros pain	33,5 d'eau % de pain
Petits pains de luxe	29,3 » » »

Ces moyennes oscillent entre un minimum de 25 % dans le pain villageois et 46,4 % dans le pain dit de *Meleças*.

D'après les expériences qu'a faites à Paris M. Barral, la croûte du pain de Paris contient de l'eau dans la proportion de 15 à 20 %, et la mie 43 à 45 %. Pour le pain en général il a trouvé les moyennes suivantes :

Gros pain	36 à 41 %
Pain de luxe	28 à 33 %

Le résultat de nos expériences se rapproche beaucoup de celui-ci, les différences trouvées devant être expliquées d'un côté par le plus grand poids des pains français, d'autre part, par la nature des farines employées et par les procédés de cuisson des pains.

La composition chimique du pain tient beaucoup à la nature des farines employées ; elle peut cependant perdre une partie des principes ternaires, que la fermentation réduit en gaz, et avoir des modifications dans la structure moléculaire d'autres composés.

Dans le pain de Lisbonne, nous avons trouvé les quantités moyennes d'azote total, qui suivent ; les dosages ont été faits séparément dans la mie et dans la croûte et rapportés au pain par le calcul ; moyenne de dix-sept échantillons 1,358 d'azote, ou 8,487 de matières proteïques, appartenant les minima à un échantillon de pain de toute farine avec 1,136, et au pain de blé *cascalvo* avec 1,182, et les maxima au pain villageois avec 1,556 et au pain de famille (n° 6) avec 1,502.

La quantité de cendres (résidu salin fixe), et d'acide phosphorique varie d'après la composition chimique des farines augmentant en sens inverse de la blancheur de la farine ou de la pureté de l'amidon. Les facteurs qui influent sur la variabilité de la composition chimique des farines amènent conséquemment, pour le pain, des variations correspondantes.

Si nous comparons maintenant la quantité d'azote total, ou de la matière protéïque totale, à l'azote assimilable, ou matière azotée assimilable, dosée par la méthode du professeur Stutzer, de Berlin, nous trouvons les chiffres ci-après, comme moyenne de dix-sept analyses : 1,249 % d'azote ou 7,806 % de matières protéïques, ou une différence de 0,101 % d'azote, ou 0,681 % de matières azotées non digérées dans ces conditions.

La digestibilité maximum a été trouvée dans un pain de famille (échantillon n° 19 du tableau) avec 0,043 % d'azote non assimilable ; dans un pain de toute farine avec la différence de 0,066 % ; dans un pain de blé dur fabriqué à la façon d'Espagne (n° 16) avec 0,076.

La digestibilité minimum dans le pain villageois (*saloio*) avec une différence de 0,160 d'azote non assimilé ; dans le petit pain de luxe, avec une différence de 0,158, et dans le pain de luxe de fabrication anglaise (n° 12) avec une différence de 0,157.

Si nous faisons abstraction du pain villageois (n° 1) parce qu'il avait la croûte trop brûlée, nous voyons que le pain dont la mie présente une nuance moins belle, le pain de blés durs et celui de toute farine est plus assimilable que les pains de luxe ; dans ces derniers, l'amidon est plus pur et ils présentent la nuance la plus fine avec leurs belles croûtes jaune d'or.

Mettant les dix-sept échantillons par ordre de digestibilité, calculée par rapport au pain, on pourra dresser la série suivante :

Azote non assimilé, pour cent de pain

Échantillon n°	19 —	pain de famille	0,043
»	8 —	» de toute farine	0,066
»	16 —	» espagnol (*sevilhano*) . .	0.076
»	9 —	» de luxe (*fino*).	0,086
»	12 —	» *Meleças*	0,104
»	5 —	» de famille	0,113
»	14 —	» »	0,125
»	10 —	» de toute farine	0,127
»	17 —	» de blé dur, fabriqué à domicile	0,130
»	18 —	» de blé dur *anafil* . . .	0,132
»	13 —	» de famille	0,133
»	6 —	» »	0,136
»	11 —	» de *blé cascalvo*	0,143
»	11 —	» de troupe (*munição*) . .	0,154
»	3 —	» de fabrication anglaise .	0,157
»	7 —	» de luxe	0,158
»	1 —	villageois (*saloio*) . . .	0,160

D'après ce tableau, nous voyons que les pains fabriqués avec les mélanges de farines ou avec les farines de blés durs sont les plus assimilables ; cependant, nous devons faire abstraction des échantillons n° 9 et n° 1, par défaut et par excès de cuisson.

Le pain de troupe se présente moins riche, sans doute parce qu'il est trop brûlé extérieurement, aujourd'hui la fabrication de ce pain étant beaucoup plus parfaite. Nous croyons, en effet, que l'état de la croûte a la plus grosse importance sur la proportion de l'azote assimilable et les numéros suivants le démontrent bien : dans le pain de troupe la mie a dosé 92,46 % d'azote assimilable en 100 parties d'azote sec, et la croûte n'a guère dosé que 82,96 ; dans le pain *saloio* il en est de même de la mie ayant 91,99 et la croûte 81,79 à peine : dans le pain au blé *cascalvo* nous avons 90,71 dans la mie et 82,61 % dans la croûte, et dans le pain au blé *anafil* nous avons 92, 89 et 83,03.

Si nous comparons maintenant les dix-sept échan-

tillons par les proportions d'azote assimilable % de la mie sèche, ne tenant pas compte de la croûte, nous avons à la première place le pain de troupe (n° 4) et le pain de famille de couleur grise ou presque brune (n° 6), le pain de *Meleças* (n° 12), le pain au blé *añafil* (n° 18), le pain de blé dur *sevilhano* (n° 16), le pain *saloio* (n° 1) et en dernier lieu le pain de luxe (n°s 7 et 9), le *cascalvo* (n° 11) et un pain de toute farine avec beaucoup de son (n° 10). Dans ce tableau se distinguent très bien les deux types de pain, les plus blancs, des blés tendres moins nourrissants, et les moins blancs des blés durs plus riches et alimentaires.

Nous croyons devoir rappeler ici que 1 000 grammes de pain de luxe (n°s 3, 7 et 9) sont vendus à Lisbonne 125 *réis* en moyenne (150, 100 et 130 *réis*), et 1 000 grammes de pain de famille 80 *réis*, en moyenne (50, 60, 70 et 80 *réis*).

La digestibilité du pain a été étudiée depuis longtemps par beaucoup de savants qui ont toujours fait abstraction de la croûte (sa proportion va de 27 à 42 % du poids du pain), envisageant la question sous le point de vue du degré de pureté de la farine en enveloppes, sons et germes, en un mot, de la pureté de l'amidon, et ce fut à ce moment que nous l'avons reprise, essayant de l'étudier sous de nouveaux aspects, considérant séparément la croûte et la mie et comparant entre eux les blés durs et les blés tendres.

Au point de vue de la digestibilité des enveloppes du blé, cette question a été étudiée *in anima vili*, par M. Rathay, professeur à l'Institut Royal à Klosterneuburg, par Aimé Girard, professeur à l'Institut Agronomique de Paris, et par MM. Poggiale et P. Regnard, sur des chiens, et tous ces auteurs sont arrivés à la conclusion qu'une grande partie de l'enveloppe cellulosique du grain de blé n'est pas attaquée par les sucs gastriques, ne pouvant, cependant, contester la valeur des principes azotés du germe et surtout la valeur des matières minérales solubles du germe et des enveloppes du grain.

Les expériences de ces illustres professeurs ne nous semblent pas rigoureusement scientifiques si nous considérons d'abord, qu'elles ont été faites sur du *gros son*, qui n'était pas finement trituré, et ensuite, parce qu'il n'a pas subi l'action énergique de la fermentation ; on doit rappeler, cependant, l'influence que peuvent avoir le ferment légèrement acide et le germe sur les modifications produites par la fermentation sur la masse parce que la fonction des albuminoïdes solubles consiste précisément à transformer les matières insolubles de la cellulose, les fibres ligneuses, et ce but une fois atteint en grande partie, d'attaquer l'amidon, les substances amylacées dans les graines ou les semences, pour les transformer en aliments solubles, etc., selon la doctrine du professeur Charles Graham, dans *La Chimie de la panification*.

Le savant professeur de l'Institut Agronomique de Lisbonne, M. Bernadino Camillo Cincinato da Costa, notre maître, et notre collègue et ami, le savant Agronome, M. César de Lima Alves, ont fait, en 1892, dans le Laboratoire de l'Institut Agronomique, des essais analogues à ceux que nous avions entrepris, étudiant seulement la digestibilité de la mie, en digestion artificielle et en digestion naturelle dans l'estomac de l'homme et dans celui du chien. Les résultats de cette étude rendus publics dans une conférence que ce professeur a faite à l'Académie des Études Libres, de Lisbonne, ont conduit à la préférence des blés durs aux blés tendres comme des aliments plus nourrissants ; les extrêmes de digestibilité appartiennent aussi d'un côté au blé dur, de l'autre au pain de luxe très blanc.

LES
MINERAIS DE COBALT
DE LA
NOUVELLE-CALÉDONIE

Par **M. Herrenschmidt.**

Avant que les mines de cobalt aient été découvertes en Nouvelle-Calédonie, la France était tributaire de l'Allemagne et de l'Angleterre pour tous les produits à base de cobalt employés par l'Industrie française. Même notre manufacture nationale de Sèvres pour produire ses admirables bleus, était obligée d'employer un produit allemand, et la Banque de France colorait ses billets avec du cobalt saxon.

En effet, les principales mines de cobalt ainsi que les plus grandes usines travaillant le minerai appartenaient au gouvernement de Saxe.

Quelques autres producteurs, tous Allemands ou Anglais, étaient syndiqués afin de conserver le monopole de cette industrie.

Aussi longtemps que le nickel était d'un prix élevé, ces usines retiraient avec avantage, durant le cours du raffinage du nickel, tout le cobalt existant comme produit secondaire, mais depuis que les mines de nickel de la Nouvelle-Calédonie et plus récemment celles du Canada ont jeté sur le marché des quantités considérables de minerai ne contenant pas de cobalt, il en est résulté que la fabrication de ce dernier a dû se spécialiser.

Le monopole du cobalt que les Allemands détenaient depuis des siècles, existait donc jusqu'au moment où nous avons découvert nos mines de cobalt en Nouvelle-Calédonie.

Dès 1881, le gouvernement français a senti toute l'importance que pouvait avoir pour la France les mines néo-calédoniennes surtout si on pouvait arriver à découvrir des procédés de fabrication permettant de rivaliser avec les procédés allemands ou anglais.

Les minerais néo-calédoniens n'ayant pas du tout la même composition que les minerais saxons, les procédés connus ou plutôt supposés connus, ne leur étaient pas applicables. Aussi, pour donner à cette industrie l'impulsion désirable, M. le Ministre de la Marine et des Colonies jugea-t-il utile de demander à M. le Directeur de l'École des Mines de Paris de vou-

loir bien étudier cette question cobalt, cela afin de pouvoir présenter un procédé de fabrication et aussi dans le but de renseigner utilement les concessionnaires des mines de la Nouvelle-Calédonie.

Le rapport de l'École des mines date du 14 août 1881 et a été inséré dans le *Moniteur Officiel* de la Nouvelle-Calédonie le 9 novembre 1881.

Pendant que les essais se faisaient à l'École des Mines, j'ai moi-même entrepris, alors en Australie, des expériences répétées dans le but d'extraire le cobalt de ces minerais.

J'ai introduit en France, en 1884, les premiers minerais calédoniens ainsi que des procédés industriels complètement nouveaux.

La Société des Usines Malétra de Rouen m'ayant fait bon accueil, nous avons immédiatement commencé la fabrication.

On pouvait donc penser que nous deviendrions les maîtres de l'industrie du cobalt grâce aux mines calédonniennes et aussi aux nouveaux procédés.

Mais pour arriver à ce point, nous avions à lutter avec les producteurs étrangers qui, avec ce qui leur restait encore de minerai, de résidus de fabrication, et aussi ce qu'ils pouvaient importer de Nouvelle-Calédonie, cherchaient à nous réduire pour pouvoir ultérieurement mettre la main sur les minerais calédoniens et rester cette fois encore maîtres de l'industrie du cobalt, et cela avec les minerais de nos colonies.

Cette lutte a duré sept années pendant lesquelles la concurrence a fait tomber les prix de moitié.

Aujourd'hui cette campagne est terminée et nous sommes arrivés à avoir presque la totalité de la clientèle française pour l'oxyde de cobalt pur et nous exportons un produit enrichi à 20 °/₀ de cobalt métal.

Il y a quatre ans, nous avons demandé que le cobalt fabriqué et importé en France soit frappé d'un droit de douane de 3 fr. 50 par kilogramme, ce qui a été accordé, ce droit était en somme une compensation de la surtaxe d'entrepôt et des avantages des transports que nos concurrents avaient sur nous.

Mais ce qu'il faut aujourd'hui dans l'intérêt de la Nouvelle-Calédonie, dans l'intérêt de la marine française, dans l'intérêt de l'industrie française surtout, c'est l'établissement d'un droit de 60 à 100 francs par tonne pour tout minerai exporté de la Nouvelle-Calédonie n'allant pas en France pour y être enrichi, ou bien que le gouvernement alloue aux manufacturiers français une prime d'exportation pour tous produits de cobalt sortant de France ; cette prime serait à déterminer à la suite d'enquête.

De l'adoption de l'une de ces mesures il résultera un traitement raisonné et le travail en France des minerais de cobalt assurera du travail à 1 500, peut-être 2 000 ouvriers sans compter les avantages pouvant ainsi être procurés aux Compagnies de transports.

Dans le cas contraire, nos mines se trouveront de plus en plus écrémées par des agents agissant pour l'Étranger.

Il est enfin à souhaiter que les mines de cobalt situées sur les terrains de l'administration pénitentiaire soit réservées au profit de ceux qui ont fait de l'industrie du cobalt une industrie française ; au moins, de cette façon, les dites mines seront livrées à une exploitation favorable.

EMPLOI DE L'ALUMINIUM
DANS LA FABRICATION DE L'ACIER

La dose d'aluminium à employer dans la fabrication de l'acier varie suivant la nature de ce métal, la quantité de gaz qu'il renferme, la température du métal au moment de la coulée, les dimensions des lingots. Voici, d'après l'*Iron Age*, quelques indications résultant d'expériences faites en Amérique.

La quantité d'aluminium à employer dans l'acier Siemens-Martin, est de 56 à 140 grammes au plus, par tonne d'acier. On peut faire ce mélange dans la poche de coulée ou mieux pendant que l'on verse le métal dans les lingotières. L'acier Bessemer peut recevoir 30 à 80 grammes de plus, par tonne, sans inconvénients.

L'un des principaux avantages de ce mélange est d'augmenter la pureté des lingots, à la partie supérieure et, par suite, de diminuer les déchets. L'aluminium, employé en petites quantités, calme l'ébullition de l'acier pendant la coulée, active son refroidissement, et l'empêche de monter. Si l'on dépasse les doses indiquées plus haut, l'acier se solidifie rapidement, mais renferme de nombreuses soufflures.

Le mélange de l'aluminium et de l'acier se fait sans difficulté et favorise même l'homogénéité des alliages de nickel et d'autres métaux avec l'acier. D'après M. J. E. Stead, les fontes obtenues ainsi avec de l'acier doux Siemens-Martin sont très belles et offrent une résistance à la traction de 32 kilogrammes par millimètre carré, tandis que le même acier sans aluminium ne donne que 16 kilogrammes, l'allongement proportionnel restant le même dans les deux cas.

L'aluminium est un puissant réducteur : 100 parties en poids d'oxygène se combinent à 114 d'aluminium, 140 de silicium et 350 de manganèse. De plus, on ne trouve d'aluminium libre dans l'acier que s'il n'y a plus d'oxygène, ce qui n'arrive pas avec le silicium et le manganèse. C'est, en outre, un réducteur économique : pour une tonne d'acier, il faudra dépenser 25 francs de silicium, tandis que 1,50 fr. suffiront pour l'aluminium. Un métallurgiste anglais prétend avoir économisé de ce fait 50 000 francs en un an.

La forme préférable à employer est celle de l'aluminium pur. Cependant quelques métallurgistes se servant du ferro-aluminium (5-10 et 20 °/₀ d'aluminium) ; il faut, dans ce cas, que le fer ne contienne ni soufre ni phosphore.

L'aluminium est encore employé avec succès dans la fonte de fer (0,500 kil. à 1 kilogramme par tonne). Il a pour effet de faciliter la fusion et de donner à la fonte un grain plus serré ; le carbone combiné est transformé en graphite pur et la tendance du métal à refroidir est amoindrie. Avec 2 °/₀ d'aluminium, on diminue le retrait de la fonte.

(*Génie civil*, octobre 1897.)

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie organique (Tome II), par A. Behal (Paris, Octave Doin, éditeur, 1897).

Nous avons parlé, lors de son apparition, du premier volume de cet important ouvrage ; celui qui vient de paraître et le complète, renferme la série aromatique et plus généralement les composés à chaîne fermée aussi bien ceux dont le squelette cyclique est purement carboné que ceux qui renferment, outre le carbone, de l'oxygène, du soufre ou de l'azote.

Les qualités qui se rencontrent dans le premier volume se retrouvent au même degré dans la série aromatique ; la complication plus grande, la multiplicité des fonctions et la superposition de plusieurs d'entre elles dans une même molécule ont augmenté la difficulté de classement, sans diminuer sensiblement la netteté de l'exposition. Dans ce groupe de corps, il en est de nombreux qui sont intéressants au point de vue industriel, soit qu'ils s'y rencontrent comme pivôts ou comme résidus d'importantes opérations industrielles, soit que leur synthèse ait permis de les substituer avec avantage dans la pratique à des matières auparavant retirées des sources naturelles ; l'auteur a su tirer un parti habile de ce caractère particulier pour accroître l'intérêt d'une lecture parfois un peu abstraite. Le chapitre réservé aux terpènes et au camphre prend la place considérable que lui ont acquis les récents travaux de Baeyer, Wallach, Wagner, Bredt, Bouchardat, Barbier et Bouveault, Behal, Tiemann, etc. : il n'y a actuellement aucun ouvrage didactique qui, sur cette matière, soit à la fois si complet et si clair ; on peut même dire qu'il n'y a aucun trait général qui attribue à ce groupe important de composés une place en rapport avec son importance théorique et pratique, tant dans le présent que dans l'avenir le plus proche ; d'ailleurs la compétence spéciale de l'auteur dans cette branche de la science, l'énergie qu'il a déployée pour défendre ses opinions dans des polémiques encore fraîches sont un sûr garant de l'exactitude des faits : c'est à peine si l'on peut noter quelques indications rapportées par leurs auteurs, quelques modifications de formules nécessitées par de nouveaux documents expérimentaux, toutes vétilles qui n'enlèvent rien au mérite de la rédaction et qu'une nouvelle édition permettra de faire disparaître prochainement.

L'auteur s'étend aussi longuement sur les alcaloïdes en indiquant tout ce que ces dernières années, si fécondes en ce genre de recherches, ont apporté d'intéressant relativement à la constitution et aux relations mutuelles de ces corps. C'est ainsi que l'on rencontre successivement les résultats des recherches de Ladenburg et Einhorn sur l'engonice de Grimaux et Arnaud sur la codéïne et la cupréïne, de Rosen et Freund sur la narcéïne et l'hydrastine, de Tanret sur la pelletierine et l'ergotinine, de Kœnig sur la quinine, de Pinner, Etard et Blan sur la nicotine, de Topel sur la strychine, etc.

Enfin, les glucosides et les tannins sont le sujet d'un chapitre important.

Comme on le voit, l'auteur a fait une large part à ces corps qualifiés le plus souvent jusqu'ici de corps non sériés ; il a éclairci d'un jour très satisfaisant ces recoins encore obscurs par eux-mêmes et rendus plus mystérieux encore par une sorte de parti pris qu'on mettait à ne les point enseigner et à les faire considérer comme une sorte de continent mystérieux ouvert seulement à des adeptes privilégiés.

M. Behal a eu le courage de s'atteler à cette tâche ingrate de rendre accessible à tous les dernières limites de la science acquise ; il a du même coup permis aux débutants d'embrasser l'ensemble des résultats et des méthodes de la chimie organique, et aux travailleurs du laboratoire il a montré les chemins qui peuvent conduire aux découvertes que les travaux actuels semblent faire considérer comme imminentes ; ils les a conduit jusqu'aux confins des voies frayées ; à eux d'en déblayer de nouvelles portions.

Et ce n'est pas là le moindre mérite de cet ouvrage d'avoir pu réunir comme lecteurs, à la fois, les débutants qui veulent apprendre, les vétérans qui veulent se tenir au courant des progrès accomplis et les travailleurs qui, connaissant les travaux de leurs prédécesseurs, aspirent à les continuer, à les compléter ou ..... à les détruire. L. Simon.

Le verre et le cristal, par M. Henrivaux, directeur de la manufacture de glaces de Saint-Gobain, M. Vicq-Dunod, éditeur, prix : 40 francs.

Cette industrie dont l'origine est encore enveloppée d'obscurité est bien, certes, une des plus importantes et des plus intéressantes qui existent. En effet, non seulement, elle fournit de nombreux ustensiles et objets indispensables à l'économie domestique, mais encore sans elle un grand nombre d'autres industries ne pourraient exister, car elle leur fournit les matières premières nécessaires à leur exploitation, telles sont la photographie, l'optique, tandis que pour d'autres, elle fabrique des instruments d'une grande importance, je veux dire la chimie, l'électricité.

Tout en ayant un côté utilitaire considérable, la verrerie touche à un art décoratif. Qui ne connaît, en effet, les belles verrerières qui font les renommées de certaines de nos églises, qui n'a pas admiré les beaux spécimens de verrerie si artistement travaillés, qui ont figuré aux expositions de 1867, 1878 et 1889. Les anciens eux-mêmes n'avaient pas négligé le côté artistique de la fabrication du verre, et nous retrouvons chaque jour dans les fouilles pratiquées par nos archéologues de nouveaux échantillons qui montrent à quel degré d'habileté ils étaient arrivés.

Dans une étude sur le verre, il y a donc deux parties à considérer : la partie purement industrielle et la partie artistique.

En ce qui concerne la première, il semble que l'empirisme ait été et soit encore pour longtemps le seul guide qui doive diriger ceux qui s'intéressent à cette fabrication. Cependant, il ne faudrait pas croire malgré cela qu'aucun progrès n'ait été réalisé. Bien au contraire, et s'il reste encore théoriquement parlant beaucoup à faire, nous devons reconnaître que beau-

coup de points intéressants ont été élucidés, surtout en ce qui concerne la fabrication des verres d'optique. Dans le présent ouvrage, M. Henrivaux étudie avec tous les détails possibles les différents procédés qui ont été et sont employés de nos jours.

Après un intéressant historique où se trouvent décrits les moyens de fabrication des anciens, il expose les généralités sur le verre, sa nature, sa composition et ses propriétés, puis il indique les procédés d'analyse des verres et des silicates, la composition et l'analyse des produits réfractaires. Ensuite, il décrit les fours employés en verrerie et donne les méthodes d'analyse des gaz produits dans ces fours. Après ces considérations générales, il entre dans la description et la fabrication des différentes sortes de verre. Il étudie d'abord le verre à vitres dans lequel entrent les glaces et les bouteilles qui sont les unes un silicate de soude et de chaux, et les autres un silicate de soude de chaux, d'alumine et de fer, puis le verre de Bohême (Crown Glass) qui est un silicate de potasse et de chaux, et enfin le verre soluble. Le cristal, silicate de potasse et de plomb, fait l'objet d'une longue et intéressante étude, car à ce produit se rattachent les verres d'optique, de phares, l'émail, le strass (silicate plus riche en plomb), les verres colorés, les émaux en couleurs le flint glass (silicate moins riche en plomb que le strass. Enfin, suit une bibliographie de la peinture sur verre où se trouve une liste des ouvrages étrangers relatifs à cette industrie, ainsi qu'une nomenclature des plus remarquables vitraux de toutes les époques et une statistique de l'industrie du verre en France et à l'étranger, ce chapitre se termine par quelques données sur l'accroissement de l'industrie du verre en Amérique. Un appendice relatif aux récents progrès réalisés vient compléter l'ouvrage auquel est adjoint un dernier chapitre sur la législation et l'hygiène des verreries.

L'exposé très succinct que nous venons de faire, suffit pour donner un aperçu de l'importance de l'ouvrage. Du reste, M. Henrivaux avait déjà, à la prière de Fremy, bien voulu collaborer à la grande encyclopédie chimique publiée sous la direction de ce dernier, en écrivant un traité complet de la fabrication du verre. Cet ouvrage épuisé aujourd'hui avait été tiré à deux mille exemplaires, ce qui est une preuve de l'autorité et de la compétence de l'auteur. Aussi, nous espérons que cette nouvelle édition aura le succès qu'elle mérite, d'autant plus qu'elle est considérablement augmentée et que de nombreuses figures explicatives illustrent le texte. Nous ne saurions trop féliciter M. Vicq-Dunod du soin apporté à cette nouvelle publication qui présentait de nombreuses difficultés, non seulement en raison du grand nombre et de la diversité des dessins qui ornent le texte, mais encore des tableaux qui l'accompagnent.

Histoire d'un Esprit, par Duclaux, membre de l'Institut-Pasteur, Masson, éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.

Quand on étudie l'œuvre de Pasteur, une chose frappe avant tout, c'est que tout se tient et s'enchaîne. Chaque étude n'est que la suite de la précédente et chaque travail la conséquence de celui qui a été fait antérieurement. Il y a, en effet là, une unité que l'on rencontre rarement dans les travaux des autres savants ; on assiste à l'évolution d'une idée qui, peu à peu, se développe avec toutes ses conséquences.

Jetons, en effet, un coup d'œil général sur ce qu'a fait Pasteur. Qu'y voyons-nous ? D'abord des recherches cristallographiques, et enfin des microbes. Quelle relation peut-il y avoir entre ces microbes et la structure des cristaux d'acide tartrique et autres ? Pour un esprit superficiel, il n'y en a pas, car les premiers sont des êtres vivants organisés sans forme fixe et stable ; tandis que les seconds sont des corps inertes solides stables de forme fixe et géométrique. Il fallait un esprit génial comme Pasteur pour reconnaître qu'il existait entre ces deux formes si disparates un rapport tout au moins de cause à effet. L'acide tartrique est un composé fournit par une ou plusieurs plantes, c'est donc un produit de l'activité cellulaire, il doit donc exister une relation entre la constitution moléculaire du protoplasma et la forme des corps qu'il engendre ; or, de la cellule aux microbes qui sont des organismes unicellulaires, il n'y avait qu'un pas à faire, et Pasteur le fit.

Il commença par l'étude cristallographique des paratartrates qui contrairement à ceux dérivés de l'acide ordinaire qui dévient à droite le plan de polarisation de la lumière ne possédaient pas de pouvoir rotatoire. C'était là un fait bien surprenant. Quelle en était la cause ? était-ce la constitution moléculaire de ces cristaux ? Après de minutieuses recherches, Pasteur démontra que l'acide paratartrique était susceptible de se dédoubler en deux acides, l'un droit, identique à l'acide ordinaire connu, et l'autre, gauche, inconnu jusqu'alors ; de plus, il trouva que ces deux acides étaient dyssymétriques et possédaient chacun une facette hémiédrique inverse. Poussant plus loin ses investigations, il constata que d'autres acides jouissaient de la même propriété. Il conclut de là que tous les corps dyssymétriques devaient avoir une action sur le plan de polarisation de la lumière polarisée qu'ils déviaient soit à droite, soit à gauche suivant que l'humidité se trouvait à droite ou à gauche. Quant à l'acide paratartrique, il était facile de comprendre pourquoi il ne possédait pas de pouvoir rotatoire puisqu'il était constitué par la combinaison de deux acides ayant des pouvoirs rotatoires inverses et de même grandeur.

Esprit généralisateur, Pasteur tira des conséquences hardies de sa découverte. Pour lui, la dyssymétrie est une loi de la nature où tout est dyssymétrique. Le protoplasma cellulaire jouit du pouvoir rotatoire, donc il est dyssymétrique, et les produits ultimes qu'il élabore, le sont par conséquent. Du reste, il n'y a que les produits naturels qui jouissent du pouvoir rotatoire, les produits de nos laboratoires sont inactifs. Pasteur était dans l'erreur, comme l'a prouvé, dans un admirable travail, le Prof. Jungfleisch qui a même obtenu un acide tartrique inactif indédoublable. Comme autre conséquence de la théorie, de la dyssy-

métrie est résulté la stéréochimie qui permet aujourd'hui de prévoir et expliquer certaines isoméries dont la théorie atomique ne pouvait rendre compte ; c'est à la stéréochimie que nous devons les magnifiques synthèses des succès de M. Emile Fischer. Mais comment Pasteur arriva-t-il à l'étude des fermentations, cela s'explique par le fait suivant.

En étudiant l'acide paratartrique, il remarqua qu'un flacon contenant du tartrate droit d'ammoniaque s'était troublé. Il l'examina et trouva un végétal, qu'il transporta dans une solution de paratartrate de la même base. Il se passa alors le phénomène suivant, le paratartre fut décomposé par le végétal qui avait détruit le tartrate droit et laissé le tartrate gauche. La conclusion à tirer de ce fait, c'est qu'il existe des corps vivants susceptibles de dédoubler les composés chimiques et qui les détruisent en partie. Est-ce un phénomène de ce genre qui se produit dans les fermentations. C'est ce qu'il fallait démontrer, et Pasteur le démontra et du même coup renversa la théorie des générations spontanées.

Cette action des ferments une fois prouvée, il s'agissait en quelque sorte d'en trouver l'application. L'étude du vin, du vinaigre et de la bière acheva de confirmer les théories de Pasteur. La fermentation du raisin, l'acétification du vin, la fermentation de la bière sont dues à l'action d'agents organisés, de mycodermes ou de levures, qui sont apportés par l'air dans les liquides, au sein desquels ils se développent, en produisant des réactions qui donnent naissance, soit à de l'alcool, soit à de l'acide acétique, etc. Chose remarquable, c'est que ces agents sont dans certains cas, on pourrait dire dans la majorité des cas, accompagnés d'autres germes qui eux-mêmes se développent et produisent des fermentations. Il peut même arriver que l'action de ces derniers l'emporte sur celle des autres et amène leur destruction. En effet, Pasteur constata, dans les dépôts formés par les vins, la présence de microbes spéciaux qui provoquaient des fermentations donnant au vin un goût particulier, et même produisant des maladies telle que la *tourne*, l'*amer*, la graisse ; du reste, cette dernière constatation n'avait rien qui puisse étonner puisque l'acétification qui est une maladie avait pour cause le développement d'un mycoderme spécial.

Pasteur en était là de ses recherches, quand Dumas lui donna pour mission d'aller étudier la maladie des vers à soie. On avait bien reconnu que les vers malades contenaient des petits corpuscules, mais quelle était la nature de ces corpuscules ? Etaient-ils bien la cause de la maladie ? Après de longues et pénibles recherches, Pasteur établit d'une façon indiscutable que la FÉBRINE était bien causée par les corpuscules en question, qui n'étaient autre chose que des ferments organisés en un mot des MICROBES. Notre savant alla plus loin, il démontra que les parents infectés produisaient des œufs portant en eux le germe de la maladie, qui était aussi transmise directement aux descendants ; en outre, il établit d'une manière définitive que la transmission aux autres individus se faisait par la dissémination dans l'air, des germes provenant de la destruction des cadavres des sujets qui les contenaient. Du même coup, Pasteur trouvait la cause des maladies épidémiques infectieuses et contagieuses, et celle de l'hérédité morbide.

Il n'y avait plus qu'à généraliser et à démontrer que ce qui existait pour le ver à soie, existait aussi pour l'homme et les autres animaux. Alors commença une série de recherches remarquables dont les résultats furent considérables. Nul n'ignore les beaux travaux de Pasteur sur la rage, le charbon pour ne citer que les plus importants, et les conséquences qu'ils

eurent. Non seulement ils nous firent connaître la cause des maladies infectieuses, mais encore ils permirent de trouver le remède à côté du mal, je veux parler de l'atténuation des virus et de la découverte de l'immunisation et par suite des vaccins.

Nous voyons donc par ce que nous venons de dire comment Pasteur partant de l'étude de certains cristaux arriva aux études microbiennes qui devaient avoir de si grands resultats. Ce fut une véritable révolution scientifique, surtout en médecine. Cette dernière qui s'était pendant si longtemps traînée dans de pénibles ornières voyait s'agrandir tout d'un coup le champ de ses recherches. Amère ironie! Ce ne fut pas un médecin qui fit cette grande découverte, mais un chimiste, ce n'est pas au lit d'un malade, mais dans un laboratoire de chimie qu'est née une des théories pathologiques les plus fécondes et les mieux assises, la seule qui, en médecine ait, une véritable valeur scientifique et repose sur des données exactes. Aussi, comme l'a écrit M. Duclaux : « Avec Pasteur, la chimie prenait possession de la médecine. On peut prévoir qu'elle ne la lâchera pas. »

Enfin, on doit donc dire comme nous le faisions plus haut, que la vie scientifique de Pasteur est une idée qui évolue; or, écrire l'histoire de cette vie c'était faire celle de cette idée et par conséquent de l'esprit qui l'a conçue et poursuivie avec une ténacité et une opiniâtreté telles qu'aucun obstacle n'a pu l'arrêter, et aucune controverse l'ébranler. M. Duclaux a donc eu raison en écrivant la vie de Pasteur de l'intituler « Histoire d'un Esprit. » F. Thabuis.

Les théories physico-chimiques, par A. Reycler, professeur à l'Université libre de Bruxelles. Bruxelles H. Lamertin, libraire-Éditeur, 20 rue du marché au Bois, 1897.

Ce petit traité de 275 pages, auquel nous avons renvoyé à propos de l'article de notre collaborateur

M. Merle sur les théories modernes de l'Electrolyse, est très bien fait pour permettre au lecteur de se tenir au courant des recherches physico-chimiques dont la connaissance est aujourd'hui indispensable aux chimistes. Les travaux de Kohlraunsche, d'Arrhenius, d'Ostwald, de Van't Hoff. Le Blanc, Guldberg et Waage dont il est question dans l'article de M. Merle s'y trouvent en particulier très bien résumés.

Cours de chimie organique, par Œchsner de Coninck, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier, membre de la Société de biologie, lauréat de l'Académie des Sciences et de l'Académie de Médecine de Paris (Masson et Cie, éditeurs).

Supplément : *Deuxième fascicule* : Groupe du furfurane, du tiophène, du pyrrol, du pyrazol, de l'indol, des indazols. Les alcaloïdes volatils, in-8° (pages 129-224). Prix : 3 francs.

Troisième fascicule : Les alcaloïdes volatils et les alcaloïdes fixes, in-8° (pages 225-350). Prix : 3 francs.

Ce fascicule termine le volume de supplément. Ce volume (in-8° de 350 pages) est vendu complet. Prix : 10 francs.

Manuel pratique d'analyse chimique appliqué à l'examen des produits industriels et commerciaux, par Émile Fleurent, docteur es-sciences, professeur remplaçant du Cours de chimie industrielle, au Conservatoire national des Arts et Métiers. Un volume in-8° écu, de 582 pages, avec 101 figures, cartonné à l'anglaise. Prix : 12 francs (Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 5, rue Racine, Paris).

L'ouvrage de M. Fleurent n'est pas un traité complet d'analyse chimique ; c'est un *manuel pratique* destiné à servir de guide à tous ceux qui manient les produits chimiques, industriels ou commerciaux.

En écrivant son livre, l'auteur a cherché à réaliser un triple but :

Exposer, en les soulageant de tous les détails théoriques, les méthodes générales d'analyse minérale qualitative et quantitative, et l'analyse organique élémentaire.

Éviter des recherches trop longues à ceux qui sont pressés par le temps ou qui n'ont pas pour cela des connaissances suffisantes, en ne donnant, pour l'examen de chaque produit soumis au contrôle chimique, qu'une seule méthode, quelquefois deux, devant conduire rapidement au résultat qu'on envisage.

Enfin, réunir dans un même cadre l'étude des produits les *plus importants* en même temps que les plus divers : produits métalloïdiques et métalliques, engrais minéraux et organiques, produits végétaux et animaux, boissons fermentées, etc.

De nombreux tableaux sont intercalés à la fin de chaque chapitre et donnent les résultats des applications des méthodes développées dans le texte. Cet ouvrage a été fait sous l'inspiration du regretté P. Schutzenberger et de M. Aimé Girard, ce qui nous permet de le présenter en toute confiance aux lecteurs.

Les eaux potables. — Procédés actuels d'appréciation de leur valeur hygiénique, par le Dr R. Bréville, pharmacien de 1re classe, lauréat des hôpitaux de Paris. 1897. In-8, 100 pages. Prix : 3 francs.

Dans un premier chapitre, M. Bréville traite de l'analyse chimique, dans un second de l'analyse bactériologique. Le troisième chapitre est un exposé de considérations et de discussions sur la manière dont les résultats peuvent être interprétés (Libraire J. B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille).

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.
Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Réflexions cliniques sur huit observations de la paratomie pour contusion de l'abdomen ; par le Dr GUINARD.

Les rayons de Rœntgen dans le surmenage aigu du cœur ; par Th. SCHOTT.

Pathologie nerveuse :

H. KRAUS : La polynévrite septique. — MAMOUROWSKY et MALALIETKOFF : Anévrysmes artériels de la base du cerveau. — S. DE SANCTIS : Les maladies mentales et les rêves.

Gynécologie :

R. MULLER ; Action de la grippe sur les organes génitaux de la femme. — CABOR FUGEL : La grippe chez la femme.

Bactériologie :

L'immunité et la sérothérapie contre la fièvre jaune, par le Dr SANARELLI. — R. ABEL : Du bacille de la peste.

Thérapeutique :

Le calomel dans le traitement de la blennorrhagie des nouveaux nés, par POUKALOFF. — KOLBASSENKO : De l'ichtyol dans la variole.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr PÉRAIRE.

Nécrologie.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE FÉVRIER 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 18

Au sujet de l'examen des chimistes, par M. G. LUNGE 19

Le tout à l'égout Parisien devant le troisième Congrès annuel de la propriété bâtie en France, par le Dr L. THOINOT 20

Le réseau des égouts de Paris 21

L'utilisation des eaux vannes de nos égouts 21

Détermination de l'α-naphtol dans le β-naphtol, par M. LÉGER 23

La nouvelle législation des brevets aux États-Unis, par M. Ch. GASSMANN 23

L'industrie sucrière à Cuba 24

L'industrie du pétrole en Russie 25

Le caviar américain en Europe 25

Fabrication d'albumine en Chine 26

Industrie de la bière en Bavière 27

Les recherches de M. C.-E. Guillaume sur un métal à dilatation extraordinairement faible 27

Bibliographie 28

La pratique du teinturier, par Jules GARÇON, ingénieur-chimiste, licencié ès-sciences. 28

Annuaire pour l'an 1898, publié par le *Bureau des Longitudes* 29

Leçons de mécanique physique, par Jules ANDRADE, professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Rennes 29

Traité de microbiologie, par E. DUCLAUX, membre de l'Institut, directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut agronomique 30

Tome I : Microbiologie générale 30

Exposition à Lyon en 1898 30

Annonces 29-32

AU SUJET

DE L'EXAMEN DES CHIMISTES

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitsch. f. angew. Ch.* 1897, p. 751).

Au cours de ces dernières années, j'ai exprimé mon opinion sur cette question à plus d'une reprise, soit dans des conférences, soit dans des articles imprimés. Aujourdhui il s'agit d'un examen qu'établirait officiellement l'empire d'Allemagne : il ne me conviendrait pas, à moi dont le lieu de résidence et la sphère d'activité sont hors de l'empire, de prendre une part active dans ces débats.

Qu'il me soit cependant permis de faire les remarques suivantes. Ce que l'on songe à établir en Allemagne, sous le nom d'« Examen d'État » pour les chimistes, nous le possédons à l'Ecole polytechnique de Zurich, sous le nom d'« Examen de diplôme ». La forme en est presque identique à celle qu'on eherche à lui donner en Allemagne, et, à mon avis, cet examen est organisé d'une façon si opportune qu'il satisfait à toutes les exigences raisonnables. Les expériences qui ont été faites depuis un grand nombre d'années réfutent d'emblée deux arguments qui ont joué un grand rôle ces temps derniers au sujet de l'examen d'état en Allemagne. En premier lieu, il est prouvé qu'un étudiant, dont la *culture préalable est suffisante*, peut, après trois ans et demie d'études, et sans que l'étendue de ces connaissances nuise à leur profondeur, être déclaré capable de subir non seulement un examen de chimie pure, de physique et de minéralogie, d'une façon suffisante pour tout doctorat allemand, mais aussi et même un examen de chimie industrielle, de mécanique appliquée aux machines, et d'autres branches (au choix). Si cela n'était pas, nos chimistes diplômés n'occuperaient pas autant de places honorables dans les différentes branches de l'industrie. Nous tenons, il est vrai, et nous y arrivons, à ce que nos étudiants *étudient* réellement ; et cependant, ils peuvent jouir très suffisamment, comme chacun peut s'en convaincre, de la vie académique ; nous ne nous laissons pas effrayer par le drapeau de la *liberté académique* brandi devant nous, et cela ne nous empêche ni de donner aux jeunes gens des directions sérieuses, ni de les surveiller. On peut avoir sur ce point des opinions différentes, comme aussi sur la question d'augmenter plus ou moins le nombre des branches d'étude et d'examen ; seulement, il ne faut pas se faire d'illusions ni croire que les branches sur lesquelles ils ne seront pas examinés seront prises au sérieux par le plus grand nombre des étudiants ; ceux qui le feront seront l'exception. Et qu'on ne vienne pas prétendre encore que les chimistes industriels n'ont pas besoin des connaissances accessoires, mécaniques et autres ; cela peut être vrai pour les chimistes de grandes fabriques qui sont pourvues de chimistes par douzaines ou par centaines et en même temps d'ingénieurs, mais non pour ceux des petites fabriques et spécialement de celles qui sont en dehors des grands centres industriels. J'ai à ce sujet assez de témoignages de nos anciens élèves.

On a soulevé une autre objection, et prétendu qu'un examen d'État anéantirait chez les chimistes le véritable esprit d'investigation scientifique, et conduirait la science allemande à une ruine fatale, parce que disparaîtrait cette imposante personnalité du « Docteur en chimie » allemand. Cette objection a déjà été réfutée par d'autres, et de la façon la plus précise par *Naumann* (« Die chemike Prufung », Giessen 1897). Je puis me borner à communiquer le fait suivant : quoique nous ayons eu de tout temps à Zurich l'examen d'Etat, sous forme d'examen de diplôme, et que la plupart de nos élèves les mieux doués l'aient subi, presque tous ceux-ci, depuis vingt ans, ont consacré, après l'examen de diplôme, un an à un an et demi et même plus à une thèse de doctorat ; cette expérience prouve que l'esprit de recherche scientifique n'a pas subi le dommage que l'on craint maintenant.

A propos de l'« examen de doctorat », je dois revenir sur un passage du discours excellent de M. le Dr Bötting au Landtag, passage reproduit par Naumann (p. 7). Ce passage prétend que beaucoup de jeunes gens qui ne se sentent pas à la hauteur des exigences des Ecoles supérieures allemandes, viennent en Suisse et subissent leur examen à Zurich, Genève, Bâle, etc., *parce que celui-ci y est infiniment plus facile.*

Je dois protester contre le reproche contenu dans cette affirmation au nom des Universités suisses, et spécialement de celle de Zurich (1) (les autres peuvent se défendre elles-mêmes si elles le jugent nécessaire).

Cette accusation ne peut provenir que de l'ignorance des faits. Ceux-ci prouvent que l'obtention du grade de docteur est, à Zurich, au moins aussi difficile qu'à *n'importe quelle* Université allemande, peut-être plus difficile qu'à toutes ou au moins à la plupart d'entre elles. On exige ici une thèse, qui, dans la règle, doit être remise imprimée, ou qui est imprimée en tout cas avant la délivrance du diplôme, et qui démontre que l'auteur est capable d'une recherche scientifique personnelle. Sous ce rapport, les exigences de la faculté de Zurich, comme le prouvent les dissertations rendues publiques, sont aussi élevées que celles de *toutes les autres*. Si la thèse n'a pas été exécutée dans un des laboratoires de l'Université, le candidat doit présenter des témoignages suffisants sur son origine, ainsi que des témoignages officiels suffisants sur les études indiquées dans le *curriculum vitæ*. A ce dernier point de vue, on ne reconnait que les études faites seulement à de véritables écoles supérieures ; le candidat doit y avoir passé cinq semestres au moins avant de commencer le travail qu'il expose dans sa thèse. En fait, dans le cours des quatre

(1) Je n'ai pas, il est vrai, l'honneur d'appartenir à l'Université de Zurich ; mais, non seulement je suis ici au Polytechnikum, son très proche voisin, mais encore je m'y intéresse, parce que la plupart de nos élèves présentent leur thèse de doctorat à cette Université.

dernières années (j'en ai justement les données devant les yeux), il n'y a que *deux* dissertations faites en dehors de Zurich qui aient été admises ; l'une a été exécutée au laboratoire de l'Université de Göttingen et l'autre à Brunswick dans le laboratoire du *Prof. Richard Meyer*. Si la dissertation est admise, le candidat subit un examen écrit sur des sujets de chimie, puis un examen oral avec la chimie comme branche principale ; dans cet examen, il est interrogé sur tout le domaine de la chimie, (en particulier sur les dérivés de la naphtaline, de l'anthracène et sur les colorants les plus compliqués ; ceci pour empêcher les étudiants étrangers de venir à Zurich acquérir à bon compte le titre de docteur) ; de plus on exige un examen de physique et de minéralogie comme branches obligatoires, et enfin un examen dans une quatrième branche, Mathématiques, Géologie, Botanique ou Zoologie, au choix.

Ces examens sont sérieux. Ce qui le prouve, c'est que, dans les quatre dernières annés, 15 à 20 % des candidats dont la thèse avait été agréée ont échoué à l'examen oral.

Je ne dois pas taire un détail. L'Université de Zurich n'exige pas nécessairement un examen d'aptitude subi à un gymnase ou dans un gymnase industriel (ceci à cause des nombreux étudiants étrangers), mais se contente d'autres preuves d'une préparation suffisante. D'ailleurs, il est reconnu que plusieurs Universités allemandes admettent à l'examen de doctorat des candidats qui n'ont pas subi leur examen d'aptitude, et de ce chef on ne peut tirer une infériorité du doctorat de Zurich ; du reste *la plupart* des docteurs créés à Zurich ont subi cet examen.

A l'instant m'arrive le travail de *Lossen* : « Les études des chimistes et leurs examens ». Ce qu'un homme de son importance fait remarquer sera certainement écouté « en haut lieu » avec toute l'attention désirable. Une chose me fait plaisir : c'est qu'il propose de diviser les grands laboratoires en plusieurs plus petits, de façon que le professeur (et non pas seulement un assistant) puisse se trouver véritablement en contact avec tous ses élèves ; j'aurais eu encore plus de plaisir, si *Lossen* avait fait remarquer que c'est là une bonne occasion de rendre à la *chimie inorganique*, traitée si défavorablement dans la plupart des Universités allemandes, en créant pour elle des chaires spéciales, le rang qui lui est dû. On pourrait de cette façon tenir compte aussi de la chimie industrielle sans trop charger les budgets des Universités. Je ne suis cependant pas d'accord avec Lossen, lorsqu'il prétend, (page 46) que les professeurs de chimie auraient à s'occuper de l'étude des machines, comme les professeurs de médecine donnent à leurs élèves, à l'occasion, des cours de français ou d'anglais ; je crois que *Lossen* ne prétendra pas qu'on prenne au sérieux sa comparaison.

Que l'on compare, du reste, la crainte de voir les cours techniques provoquer une division et une étude superficielle de la chimie, avec le fait que les étudiants en médecine doivent approfondir un nombre considérable de branches accessoires : et l'on conviendra que ces branches seront, pour leur carrière, bien moins utiles que ne le sont, pour des Chimistes, la technologie, la construction des machines et le dessin.

LE TOUT A L'EGOUT PARISIEN

DEVANT LE TROISIÈME CONGRÈS ANNUEL DE LA PROPRIÉTÉ BATIE EN FRANCE

Par le **Dr L. Thoinot.**

(*Annales d'hygiène publique et de Méd. lég.*).

Le système du Tout à l'Egout avec épandage, tel qu'il est pratiqué par la ville de Paris, doit-il être maintenu et approuvé ?

Telle était la question soumise à la discussion de la quatrième section du Congrès : elle a fait l'objet d'un rapport de M. Badois, vice-président de la Société des ingénieurs civils, rapport dont nous croyons devoir présenter à nos lecteurs un rapide résumé.

Le rapport que nous analysons n'est d'ailleurs qu'un travail préliminaire : il doit être suivi d'un compte rendu complet des travaux de la Commission technique de la Chambre syndicale des propriétés immobilières de la ville de Paris : cette commission, composée de MM. Badois et Bieber, ingénieurs, et, de M. Mourques, directeur de la Chambre syndicale, a voyagé en Allemagne, en Angleterre, en Hollande, en Belgique pour étudier et comparer les divers systèmes d'assainissement des villes, nous attendons ce compte rendu avec impatience, et en donnerons, en temps voulu, connaissance à nos lecteurs.

Rien de plus simple au premier abord, dit M. Badois, que de jeter directement les déjections des cabinets d'aisances dans l'égoût après les avoir noyées, diluées dans un flot d'eau. Mais dans la pratique le problème se complique singulièrement, même au seul point de vue technique. Et pour être établi *rationnellement*, le Tout à l'Egout exige plusieurs conditions essentielles.

1° L'*aménagement spécial* de la maison en vue de cette application ;

2° Une *très abondante distribution d'eau* dans tous les quartiers et à tous les étages des habitations ;

3° Un système d'égouts approprié dont les *pentes*, les *dimensions* et les *dispositions* soient telles que les eaux souillées sortent rapidement de la cité avant toute fermentation, et sans pouvoir infecter l'air de la rue ;

4° Un moyen d'*utilisation convenable* de ces eaux souillées ;

5° Une dépense modérée, n'*aggravant les charges du contribuable* que dans la juste mesure des services qui lui sont rendus.

Si l'*une* ou l'*autre* de ces conditions fait défaut, la vidange à l'égout offre plus d'*inconvénients* que d'*avantages*, et la *déception* ne peut tarder à suivre son installation.

C'est poser nettement la question, et maintenant, nous allons, avec M. Badois, démontrer qu'à Paris ce n'est pas l'une ou l'autre de ces conditions qui manque, c'est bien *toutes à la fois*. L'eau est insuffisante à Paris pour faire fonctionner même le très incomplet réseau du Tout à l'Egout actuellement installé : une courte période de sécheresse compromet l'alimentation de l'habitant : témoin l'été de 1895.

Cela, tous, adversaires ou partisans du système, le reconnaissent. Mais l'adduction du Loing et du Lunain ne fera que combler le déficit actuel, *rien de plus* : avec l'extension progressive du réseau, il faudra trouver autre chose encore, et nous avons ainsi en perspective une série de forts dispendieux travaux d'aménagement d'eau.

Je note dans le rapport de M. Badois une intéressante observation sur l'*insuffisance d'eau.*

« Dans la visite qui a été faite aux logements à bon marché, vous avez pu reconnaître, écrit-il, que les immeubles immatriculés au Tout à l'Egout ne recevaient pas l'eau au troisième étage, et qu'il a fallu l'abandonner. Cela résulte de *plusieurs constats d'huissier* ».

Le *réseau des égouts de Paris* n'a été ni conçu ni construit pour les vidanges ; son but était d'écouler les eaux pluviales et de surface dans la Seine, en aval de Paris. De là la création de vastes galeries formant collecteurs et leur réunion en un canal principal aboutissant à Asnières. Mais il en résulte une *pente* générale très faible, une grande *longueur* de circulation, et, comme conséquences fatales, la *fermentation inévitable* qui se produit pendant la durée du parcours et de grandes difficultés de *curage*. La preuve que les choses vont assez mal dans les égouts — ce qui d'ailleurs n'étonnera que ceux qui se refusent absolument à ouvrir les yeux, de peur d'être obligés de voir ce qui est — un conseiller municipal vient de la donner lui-même, en demandant dans une séance de mai 1897, qu'il fût ouvert un concours en vue d'améliorer le mode actuel de curage des égouts collecteurs, insuffisant. « Car, dit-il, les engins ne parcourent en moyenne qu'une longueur de 100 mètres par journée de dix heures ; dans ces conditions l'envasement actuel de nos grandes artère-n'étonnera plus personne... Les matières pestilens tielles contenues dans les sables auront le temps de se *décomposer*, avant d'arriver au lieu d'extraction. Ceci dit et puisque l'Administration n'a encore rien trouvé de mieux pour l'entraînement des sables roulés par les collecteurs, il semble qu'il y aurait lieu de s'adresser à l'industrie privée en ouvrant un concours ».

L'*utilisation des eaux vannes de nos égouts* a arrêté plus longtemps M. Badois, et il a consacré à l'*épandage* parisien quelques pages intéressantes.

L'épandage, en thèse générale, produit des résultats très différents suivant qu'il se pratique à des doses plus ou moins grandes. On peut ainsi faire :

De l'*utilisation* complète ;

De l'*épuration* ;

De la *filtration*.

L'action du sol sera toujours la même : c'est-à-dire combustion lente de la matière organique, ou nitrification de l'azote organique qu'elle contient. Mais cette action comportera :

a) L'*utilisation* quand le volume d'eau épandu sur une surface appropriée sera assez restreint pour que les sels minéraux résultant de la nitrification soient à peu près complètement absorbés par les cultures du sol.

b) L'*épuration*, quand, par un arrosage plus intense, une partie seulement de ces sels sera absorbée par les plantes, tandis que la majeure partie restera en dissolution, et s'en ira avec l'eau.

c) La *filtration*, enfin, quand l'opération se pratiquera dans des bassins restreints, spécialement aménagés pour obtenir une nitrification rapide et plus ou moins parfaite, la surface du sol étant alors exempte de toute culture.

Lorsqu'il s'agit de l'*utilisation* agricole on ne doit guère dépasser dans l'épandage la dose de 8 000 à 10 000 mètres cubes par hectare de terrain et par an. Quand on n'a en vue que l'*épuration* on peut aller jusqu'à 40 000 mètres cubes. M. de Freycinet a depuis longtemps donné les chiffres suivants :

10 000 mètres cubes à l'hectare, maximum du profit agricole, et excellente épuration ;

20 000 mètres cubes à l'hectare, profit moyen et épuration convenable ;

40 000 mètres cubes à l'hectare, profit très faible, maximum du volume à épurer.

La loi de 1889 a autorisé le déversement des eaux d'égout sur les champs d'épandage à raison de 40 000 mètres cubes au maximum, par hectare et par an. D'après ce qui vient d'être dit, cette dose correspond à une *utilisation* à peu près nulle.

La ville de Paris, si elle veut y satisfaire au point de vue de l'épuration stricte, doit avoir une surface d'épandage de 5 500 hectares pour les 220 000 000 de mètres cubes d'eaux d'égout qu'elle doit évacuer dans l'année (600 000 × 365 = 219 000 000). Où sont ces 5 000 hectares ? Nous en avons vu 700 à Achères, il y en a 800 à Gennevilliers ; cela fait 1 500 hectares. Il en manque encore 4 000 pour que la ville soit dans la stricte légalité.

La ville répondra qu'elle les aménagera peu à peu. Mais ces 5 500 hectares aménagés (et quand le seront-ils ? et au prix de quelles dépenses ?) ne formeront qu'un minimum, car si l'on veut faire de l'utilisation agricole *réelle* et restituer à nos fermes une partie raisonnable des 15 à 20 millions de francs de valeur d'engrais que tout le monde s'accorde à reconnaître aux déjections parisiennes, il faut atteindre une superficie de 20 à 25 000 hectares, au moins !

Le prétexte mis en avant de rendre à l'agriculture les matières fertilisantes de la cité pour justifier le Tout à l'Egout est donc un *leurre*. Les intérêts agricoles n'ont rien à voir dans une opération ainsi conçue, qui commence par supprimer l'exploitation des vidanges, dont on retirait annuellement plusieurs millions de francs d'engrais transportables, pour n'utiliser en fin de compte que la vingtième partie peut-être de cette richesse !

Actuellement la surface nécessaire à un épandage même insuffisant n'est pas aménagée, et les $^{5}/_{6}$ des eaux vannes de l'égout vont à la Seine. Les documents officiels fournissent même une intéressante constatation.

Nous avons sous les yeux, dit M. Badois, un tableau résumant depuis l'année 1885, c'est-à-dire depuis onze années, les données de la statistique municipale officielle de Paris publiées mensuellement par l'Administration. On y relève les chiffres suivants :

Années	Moyennes journalière des eaux			
	Débitées par les collecteurs	Déversées à Gennevilliers	Déversées à Achères	Renvoyées à la Seine
	m. c.	m. c.	m. c	m. c.
1885. . .	378,342	63,139	»	315,153
1889. . .	354,329	65,062	»	289,767
1893. . .	447,912	91,565	»	356,347
1894. . .	486,586	100,091	»	386,495
1895. . .	524,440	93,272	»	431,168
Mars 1896. . .	585,070	21,351	21,334	540,385
Sept. 1896. . .	560,001	77,064	73,273	409,664
Oct. 1896. . .	587,346	50,333	49,725	487,288

On reconnaît dans ce tableau que le volume journalier des eaux d'égout renvoyées à la Seine, qui n'était que de 315 153 mètres cubes en 1885, s'est *constamment élevé* jusqu'à atteindre 540 385 mètres cubes en mars 1896 et 487 228 en octobre 1896, ce qui, comparé au débit total des collecteurs, représente bien les $^{5}/_{6}$ de la production totale et même souvent davantage.

Une autre remarque à faire, ajoute M. Badois, c'est que les quantités d'eau d'égout absorbées par les champs de Gennevilliers étaient, en 1885 et 1889, de 63 000 et 65 000 mètres cubes par jour, alors que les surfaces irriguées atteignaient successivement 633 et 750 hectares, que les absorptions d'eau, après avoir atteint 100 000 mètres cubes en 1894, se sont amoindries jusqu'à devenir en 1896 sensiblement de la même importance qu'en 1885, quoique la surface d'irrigation soit parvenue à 800 hectares. Chaque hectare n'absorbe donc maintenant que 25 000 mètres cubes en moyenne dans l'année. Serait-ce que le sol s'est *colmaté*, ou bien que les cultivateurs de cette région refusent d'en recevoir davantage ?

« On épiloguera tant qu'on voudra sur les prévisions de l'avenir, voilà un fait officiel, résultant d'une expérience de plus de dix années, qui prouve que les prévisions premières sur lesquelles le système du Tout à l'égout parisien a été basé se trouvent en défaut. Si les terrains de Gennevilliers, les plus absorbants qu'il soit possible de rencontrer, affectés à la culture maraîchère la plus avide d'eau, refusent au bout de dix années toute dose d'arrosage supérieure à 25 000 mètres cubes par hectare et par an, ce n'est plus sur les 5 500 hectares légalement nécessaires qu'il faut compter, mais bien sur les 9 000 hectares au minimum, chiffre imposé par la capacité réelle d'absorption d'un sol exceptionnellement favorable. »

Je n'ai pas trouvé dans le rapport de M. Badois deux arguments que je vais indiquer : il y a là matière pour le Syndicat des propriétaires à une série d'intéressantes constatations, voire même de *constats officiels*. Il est de notion courante qu'à Paris, après un orage ou une pluie violente, les égouts trop pleins se déversent dans la Seine, et il est non moins certain que ce qui se produit aujourd'hui se produira même après le complet achèvement du Tout à l'Egout : inondation de la rue par refoulement du trop plein de l'égout ou déversement en Seine de ce trop plein : tel est et tel sera toujours forcément le dilemme. Il faut donc, quand MM. les ingénieurs de l'assainissement nous affirment que l'aménagement complet des champs d'épandage permettra de ne plus laisser en aucun temps écouler une goutte d'eau vanne parisienne dans la Seine, savoir que de la règle sont *exceptés les temps d'orage ou de pluie*.

On peut se rendre compte de l'importance actuelle et future de cet écoulement direct des matières d'égout à la Seine dans la traversée de Paris, en feuilletant le *Bulletin municipal officiel* : on y trouvera un certain nombre de demandes de crédit pour permettre d'opérer le curage du fleuve aux points de déversement. Ces besoins d'argent se chiffrent en l'espèce par plusieurs milliers de francs.

L'observation directe est non moins instructive. Il s'imprime, dans les écrits favorables au système du Tout à l'Egout, que ces déversements ne sont qu'accidentels et qu'à la rigueur quelque quinze ou vingt déversements par an au maximum sont tout ce qui pourra se produire.

Pour vérifier la véracité de cette assertion, j'ai pris depuis plusieurs années un point d'observation, la bouche d'égout qui se trouve sur la berge de la rive gauche de la Seine, immédiatement en aval du Pont Saint-Michel, au quai des Grands Augustins, et j'affirme qu'il suffit d'une pluie *moyenne en durée et en intensité* pour que les eaux vannes se déversent en Seine sur ce point. Si la pluie dure quelques heures, le déversement devient continu : il sort sans interruption du couloir donnant sur l'égout un large ruisseau d'eau infecte qui tombe à la Seine et dont la vue provoque régulièrement un rassemblement sur le pont Saint-Michel.

Estimer à cinquante fois par an la production d'un pareil déversement dans les années pluvieuses — et elles ne sont pas trop rares — n'a certainement rien d'exagéré d'après mes observations sur place. Il est bien inutile de faire dépenser à la ville de Paris tant de millions pour aménager des champs d'épandage, alors qu'un orage ou une demi-journée de pluie jettera des milliers de mètres cubes d'eaux vannes à la Seine dont l'assainissement réel et complet ne sera jamais ainsi qu'un *leurre*.

On ne paraît guère non plus avoir l'air de se préoccuper des *chômages* possibles des champs d'épandage, ou plutôt il n'en est guère parlé dans la théorie du Tout à l'Egout ; ils jouent pourtant dans la pratique un rôle assez important. On trouverait à ce su-

jet des documents instructifs dans les rapports de la commission de surveillance des champs d'Achères et Gennevilliers.

J'ai voulu, lors des inondations de la fin de 1896 et du commencement de 1897, étudier la question sur place. Dans ces *deux périodes successives d'inondations*, j'ai trouvé à Achères la partie du champ qu'on est en train d'aménager *complètement inondée* par la crue de la Seine, et, quand cette partie sera exploitée il n'en sera certes pas autrement. J'ai, l'une et l'autre fois, fait lever des photographies fort instructives de cette inondation qui eût entraîné un chômage de plusieurs jours, peut-être de quelques semaines, si le champ eût été livré à l'épandage.

A Gennevilliers, à la même époque, les terres saturées par l'élévation de la nappe se refusaient à absorber l'eau du collecteur, et il y avait chômage forcé ; je m'en suis convaincu *de visu*. Les fortes crues de la Seine ne sont certes pas des événements fréquents, mais elles ne sont pas de toute rareté ; que fera-t on des eaux vannes en pareil cas, à l'époque où l'épandage fleurira dans son complet développement? On en fera ce qu'on en fait maintenant : par exception à la règle — il y en aura quelques-unes — on jettera ces eaux à la Seine.

Revenons après cette disgression au rapport de M. Badois : il s'en dégage l'impression qu'avec un nombre — chaque jour croissant — de médecins et aussi d'ingénieurs, le rapporteur estime qu'on a fait à Paris le Tout à l'Egout sans avoir ni *égouts*, ni *eau*, ni *champs* d'épandage, j'entends sans que ces trois termes fondamentaux fussent ce qu'ils devaient être au préalable. On a marché quand même, et on s'est jeté à la légère dans une entreprise qui, si elle arrive à complet achèvement, n'y arrivera qu'au prix d'effroyables dépenses et ne sera jamais qu'un modèle à citer... pour ne pas être suivi.

Il faut être d'ailleurs en garde contre la célèbre formule partout répétée, et dont on a trop facilement ébloui le Parlement. *Il ne sera plus versé une goutte d'eau vanne dans la Seine en 1900*. Cela est possible (sauf bien entendu en *temps d'inondations* et *de pluies abondantes*) ; mais cela n'implique nullement l'achèvement total du système pour 1900, son application à l'ensemble de Paris : avant qu'on atteigne ce terme, il s'écoulera encore bien des années et qui sait ? peut être bien des changements, des transformations, des bouleversements même dans une entreprise mal conçue et mal menée.

Pour s'embarquer d'aussi étrange façon dans un projet qui devait nécessiter pour son exécution d'aussi longues années, pour *engager ainsi l'avenir*, et *vouer* Paris à ce système du Tout à l'Egout comme s'il eût été la perfection *présente* et *future*, les promoteurs ont invoqué l'exemple de l'Angleterre ; ils se sont ensuite appuyés sur les résultats obtenus, suivant eux, à Berlin. M. Badois nous conduit à Berlin et en Angleterre. Suivons-le dans cette excursion intéressante : nous apprendrons beaucoup de lui et nous aurons peut-être aussi quelques réflexions personnelles à ajouter. *(A suivre).*

DÉTERMINATION
DE L'α-NAPHTOL DANS LE β-NAPHTOL

Par **M. Léger**.

M. Léger emploie de l'hypobromite de soude et peut déceler la présence de l'α-naphtol dans le β-naphtol jusqu'à 1 $^0/_0$.

La solution d'hypobromite se prépare en mélangeant 30 centimètres cubes de lessive de soude à 36° avec 100 centimètres cubes d'eau et en ajoutant ensuite 5 centimètres cubes de brome : on agite ensuite les différents corps de façon à obtenir un mélange intime.

La solution saturée de naphtol à essayer se prépare en triturant le corps dans un mortier et en filtrant ensuite après quinze minutes de contact.

On procède à l'essai de la façon suivante : dans un tube à essai on verse 10 centimètres cubes de la solution de naphtol, puis deux gouttes d'hypobromite. Avec l'α-naphtol, il se produit une coloration violet sale très sensible et pouvant encore s'observer avec la solution saturée étendue de neuf fois son volume d'eau.

Avec le β-naphtol, on obtient d'abord une coloration jaune qui passe ensuite successivement au vert, à la teinte feuille morte et revient enfin au jaune.

Si l'on étend de son volume d'eau la solution saturée de β naphtol et qu'on ajoute ensuite l'hypobromite, il se produit une coloration jaune disparaissant imédiatement par agitation.

Pour essayer un β-naphtol commercial, on en fait une solution aqueuse saturée que l'on étend de son volume d'eau et à laquelle on ajoute deux gouttes d'hypobromite de soude.

En cas de présence d'α-naphtol, il se produit une coloration violette ou violet rose très nette.

Si le produit est pur, il n'y a qu'une coloration jaune disparaissant par agitation.

Pour avoir des réactions très nettes, il est nécessaire que les solutions soient préparées fraîchement.

LA NOUVELLE
LÉGISLATION DES BREVETS
AUX ÉTATS-UNIS

Par **M. Ch. Gassmann**.

Jusqu'à présent la législation américaine permettait aux inventeurs de prendre en tout temps des brevets d'invention aux Etats-Unis d'Amérique, pourvu que leur invention ne fût pas en usage public dans ce pays depuis plus de deux ans : loi très libérale au point de vue de l'inventeur européen. La législation américaine vient d'être modifiée dans le sens suivant :

Toute demande de brevet aux Etats-Unis devra être déposée dans les sept mois qui suivent la demande du premier brevet pris pour la même invention dans n'importe quel autre pays.

Déposée après ce délai de sept mois, toute demande de brevet sera refusée.

Telle est la loi qui entre en vigueur le 1er janvier 1898. Par conséquent, pour tous les brevets européens déposés avant le 1er juin 1897, le brevet américain aura dû être déposé avant le 1er janvier 1898, sous risque de déchéance.

L'INDUSTRIE SUCRIÈRE A CUBA

(*Journal of the Society of Arts*),

On peut dire qu'en temps normal, l'île de Cuba est un des pays les plus favorisés du monde au point de vue de la production du sucre. L'état actuel des affaires est très préjudiciable à l'industrie sucrière par suite de la destruction de la canne par les incendies et de la difficulté d'envoyer aux usines une quantité de canne suffisante pour les faire travailler avec avantage. Les systèmes de fabrication employés dans les usines cubaines sont bons sous le rapport du matériel mécanique ; des sommes énormes ont été dépensées à cet effet dans ces dix dernières années. Broyeurs, chaudières à évaporation dans le vide, centrifuges sont du meilleur système ; mais, sauf pour quelques cas isolés, la manière de diriger les usines laisse généralement beaucoup à désirer. Une bonne partie de sucre est perdue, les méthodes usitées étant pas trop primitives ; dans un petit nombre d'usines seulement on a recours au contrôle chimique et ce sont précisément celles-ci, les meilleures, qui ont acquis, à l'heure actuelle, un grand degré de perfectionnement. Le vice-consul anglais à La Havane pense que, peu à peu, des progrès réels seront réalisés tant au point de vue de la fabrication qu'au point de vue de la culture de la canne ; il est probable qu'avec une bonne administration, Cuba deviendra de nouveau le pays du monde le plus productif en canne à sucre. En temps ordinaire, l'industrie sucrière de l'île de Cuba l'emporte de beaucoup sur celle des autres centres producteurs des Antilles ou de n'importe quelle contrée de l'Amérique. Les quantités produites dans l'une quelconque de ces îles atteignent à peine celles que pourraient fournir trois ou quatre des plus grandes fabriques de Cuba et, à l'exception de Demerara, tous ces pays sont considérablement inférieurs à Cuba sous le rapport des procédés de fabrication suivis et des machines employées. Parmi les autres pays producteurs de sucre de canne, il n'y a que Java qui arrive à atteindre 50 °/₀ de la quantité de sucre produite annuellement à Cuba en temps normal ; du reste, Java et les îles hawaïennes sont les seuls pays qui suivent ordinairement les procédés perfectionnés. Jusqu'à une époque très rapprochée, la culture de la canne et la fabrication du sucre constituaient à Cuba des entreprises très lucratives pour les motifs suivants :

(1) Un climat excellent et un sol fertile ; la quantité d'eau qui tombe atteint environ 50 pouces (1), de sorte que les irrigations artificielles ne sont pas nécessaires, quoique celles-ci soit à recommander dans quelques cas.

(2) Le grand mouvement en vue de la centralisation des propriétés, les planteurs ayant reconnu l'avantage des grandes entreprises.

(3) La proximité des Etats-Unis, pays qui présente l'avantage de payer au comptant.

Beaucoup de personnes initiées aux conditions des autres pays producteurs de sucre ont été surprises d'apprendre que Cuba n'a produit, même avec les avantages indiqués plus haut, qu'un million de tonnes de sucre. Mais ici le développement de l'industrie sucrière est entravé par les impôts directs et les droits très élevés donts ont frappés les produits nécessaires à la fabrication, pendant qu'ailleurs cette industrie est encouragée soit par des primes, comme en Europe et aux Etats-Unis, soit par des traités de commerce spéciaux avec les pays où le sucre est vendu, comme aux îles Hawaï. En outre, le besoin de bonnes routes et de ponts s'y fait très vivement sentir ; ensuite les frais de transport par chemins de fer et par bateaux à vapeur sont très élevés.

La campagne commence vers le 1er décembre et se continue jusque vers le 15 mai, c'est-à-dire jusqu'à ce que les pluies printanières commencent à tomber. Pendant toute cette période il ne tombe que peu d'eau, et la récolte peut se poursuivre sans qu'il faille arracher les racines de canne, circonstance très importante pour un sol qui produit pendant 8 à 25 années consécutives sans que l'on soit obligé de replanter.

Les récoltes varient de 40.000 à 120.000 *arrobas* par *caballeria*, ce qui représente 12 à 50 tonnes par acre (1). La canne renferme de 13 °/₀ de sucre au (mois de décembre) à 18 °/₀ en mars et avril. Il est de l'intérêt du fabricant de commencer, par conséquent, aussi tard que possible, afinde profiter de cet enrichissement de la canne.

On n'a essayé encore que très peu de matières fertilisantes, et, dans un petit nombre de localités seulement, on s'occupe du nettoyage des champs pendant la morte saison ou de leur labourage avant l'époque des plantations. Dans beaucoup de districts ce sont encore les vieilles charrues en bois qui sont en usage. Il n'existe aucun travail d'irrigation. Aucun essai scientifique n'a été tenté jusqu'à présent en vue de déterminer l'espèce de canne qui s'adapte le mieux au sol et au climat. En un mot, on s'est contenté jusqu'à présent des avantages naturels que présente le pays, et cela a amplement suffi pour donner de gros bénéfices.

La plus grande partie de la canne est transportée jusqu'aux usines par des chemins étroits construits expressément dans ce but. Ces chemins ont souvent une longueur de 10 à 40 milles, et ils sont en communication avec les routes principales. On ne connaît pas le transport par canaux.

En ce qui concerne la production journalière, les

(1) 1 pouce = 25 millimètres.

(1) 1 acre = 0.40467 hectares.

fabriques de Cuba l'emportent de beaucoup sur celles des autres pays ; un grand nombre d'entre elles sont en état de travailler mille tonnes de canne par 24 heures, et quelques-unes peuvent faire plus encore.

Il y a en France et en Belgique des usines dites Usines Centrales, où le jus provenant de petits établissements est amené par un système de tuyaux ; ces usines centrales égalent ou dépassent même en étendue les usines cubaines, mais nulle part ailleurs il n'y en a d'aussi grandes.

Comme il était à prévoir, la récolte de sucre en 1896 a été très faible, même comparée à celle de l'année précédente. La production totale s'est élevée, en 1896, à 225.221 tonnes contre 1.004.264 tonnes en 1895, ce qui constitue une diminution de 779.054 tonnes, soit 77.5 %.

L'INDUSTRIE DU PÉTROLE EN RUSSIE

(*Consular Reports*).

Ce n'est que depuis peu de temps que le pétrole est utilisé en Russie comme combustible, et, comme tel, il a rapidement acquis un développement notable, spécialement dans les districts du Volga et les districts industriels limitrophes. Le principal centre de l'industrie pétrolienne est dans le gouvernement de Bakon, dans la presqu'île d'Apchéron. Des sources assez riches existent également dans les territoires de Jerek et de Koubagne ; on en trouve encore dans le pays transcaspien, au Turkestan, en Crimée et dans quelques localités du Caucase. La presqu'île d'Apchéron fournit à peu près 98 % de la quantité totale.

Ce n'est qu'à partir de 1860 que l'exploitation des terrains pétrolifères a acquis une importance industrielle parce que les procédés propres à obtenir des huiles lampantes n'étaient pas encore suffisamment connus, et que le pétrole était exclusivement employé à l'état brut, soit comme combustible, soit comme matière lubrifiante grossière. La manière d'exploiter les terrains pétrolifères était également une entrave à leur développement. A un moment donné, le gouvernement a essayé d'exploiter les puits pour son propre compte, et comme cette tentative n'a pas été couronnée de succès, il a passé au système d'affermage, mais le débit n'a pas même atteint deux millions de pouds (1) par an. A la suite de ces faits, l'industrie du pétrole a été déclarée libre à partir de 1872, et, conformément à la législation minière l'huile d'éclairage a été soumise à certaines taxes. A partir de ce moment commence le développement aussi rapide qu'inattendu de l'industrie du pétrole.

Des forages de plus en plus nombreux ont mis à jour d'immenses quantités d'huile, et le premier grand puits foré en 1873 a produit une véritable révolution, le prix du pétrole étant tombé de 45 copecks (2) à 2 copecks par poud. Les chiffres ci-dessous montrent la rapide croissance de cette industrie.

(1) 1 poud = 16,3805 kilogrammes.
(2) 1 copeck = 4 centimes environ.

En 1870, le débit pour toute la Russie n'a pas dépassé 1.700.000 de pouds ; en 1883, il a été déjà de plus de 50 millions de pouds ; dix ans plus tard d'environ 300 millions de pouds, et en 1894, de 316 millions pouds, dont 309 millions provenaient du gouvernement de Bakou.

Toute cette immense quantité d'huile minérale n'est pas consommée par la Russie seule, et l'on en exporte des quantités de plus en plus grandes. L'exportation qui, en 1881, n'était que d'un million de pouds, s'est élevée à 60 millions en 1893 ; en 1894 la quantité exportée était de 53 millions de pouds. Au point de vue de la valeur, cet article du commerce d'exportation russe prend la première place après les céréales, le lin et le bois ; en ce qui concerne la production, la Russie a atteint la seconde place, venant donc immédiatement après les Etats-Unis et laissant tous les autres pays bien loin en arrière. Des 300 millions de pouds d'huile brute produits dans la presqu'île d'Apchéron, 30 % seulement vont à la consommation sous forme d'huile d'éclairage ; le reste est composé principalement de résidus, alors que, par ses propriétés, l'huile de Bakou pourrait donner au moins 80 %.

LE CAVIAR AMERICAIN EN EUROPE

(*Journal of the Society of Arts*).

Après une sérieuse enquête tirée surtout des informations qui lui ont été communiquées par une maison de Hambourg important environ 70 % de la quantité totale de caviar américain consommé en Allemagne, le consul des Etats-Unis à Hambourg est d'avis que cet article peut avoir un écoulement croissant et profitable, non seulement en Allemagne, mais aussi dans les autres pays d'Europe. La première importation de caviar américain à Hambourg date de 29 ans, et consistait en 20 à 30 caques de 135 livres, le prix de la livre était d'un penny environ. Ce caviar provenait de la rivière Delaware, qui fournit 50 % du caviar américain importé actuellement en Allemagne. On peut dire que la quantité totale importée est de 4 000 barils de 140 livres.

On envoie en Allemagne aussi bien du caviar de lac que du caviar de rivière, notamment de la Delaware-river, Georgetocou, Chesapeake Bay, Fraser-river et Columbia-river, les Grands Lacs et le Lac des Bois. Le lac Michigan est épuisé. Les quantités fournies par le Lac Huron et le Lac Erié ont subi une diminution, tandis que le rendement du Lac Supérieur reste bon. La plus grande quantité provient du Lac des Bois. On préfère le caviar de lac au caviar de rivière dont les grains sont petits et noirs.

Tandis que la moitié du caviar importé des Etats-Unis est consommée dans les petits restaurants de Berlin, le reste va en Autriche, en Italie et dans d'autres pays européens. Cette importation va en augmentant : d'une part les prix payés par l'Allemagne sont plus élevés que ceux que l'on obtient aux Etats-Unis, et, d'autre part, les quantités fournies par

l'Elbe et la Vistule vont en diminuant chaque année. Au point de vue du prix, les Etats-Unis peuvent lutter avec la Russie ; ils peuvent aussi lutter avec l'Allemagne par suite de la diminution progressive du produit indigène et la qualité meilleure du caviar américain. La Hollande exporte en Allemagne une petite quantité, environ 500 livres par an ; mais la qualité est mauvaise.

Le caviar américain destiné à l'Allemagne est salé aux Etats-Unis avec du sel allemand qui y est envoyé dans ce but. Il paraît que ce sel possède des qualités conservatrices à un degré plus grand que le sel américain. Même le caviar provenant de contrées aussi éloignées que la Columbia river est traité par du sel allemand.

FABRICATION D'ALBUMINE EN CHINE

(*Chemical Trade*).

Une maison allemande avait entrepris la fabrication d'albumine à Chikiang, cette place offrant les meilleures conditions pour les affaires, tant au point de vue de la quantité qu'au point de vue du bon marché des œufs qui y sont apportés. Actuellement la fabrique est établie, elle travaille avec succès, et il est possible d'en augmenter la production. Le pays des environs de Chikiang a été de tout temps renommé pour l'élevage des poules et des canards, et les fermiers apportent beaucoup de soin à cette industrie.

Le Consul des Etats-Unis à Chikiang assure qu'il n'est pas rare de voir un fermier en possession de quatre à cinq mille canards. En Chine, le canard est un bel oiseau, robuste, fécond, ne demandant que peu de soin et encore moins de frais d'entretien. Les œufs sont conservés et peuvent être gardés pendant dix à vingt années. Le moyen de conservation est le suivant. Un mélange de tiges de fèves et de chaux est soumis à l'action de la chaleur, et les cendres obtenues sont jetées dans l'eau, puis additionnées de feuilles de thé noir et de sel en proportions définies. On fait bouillir jusqu'à ce que l'eau soit évaporée et que le résidu ait pris la consistance d'un gâteau dur. Ce gâteau est alors réduit en poudre, et l'on y enfonce les œufs frais, un par un, avec une petite quantité de cosse de riz. Ils y séjournent cent jours, et alors ils sont prêts à être employés.

La fabrique d'albumine en question est un bon débouché pour les campagnards qui lui apportent des œufs par milliers. On prend les œufs de canard de préférence aux œufs de poule uniquement à cause de leur prix moins élevé. Ce n'est pas par douzaines qu'on les achète, mais par milliers et la fabrique paye en moyenne huit dollars mexicains [1] les mille œufs. Le procédé de fabrication de l'albumine n'est pas nouveau ; mais jusqu'ici il n'avait pas été couronné de succès au point de vue financier, par suite, de l'impossibilité d'utiliser aussi bien le jaune d'œuf que le blanc. A présent, cette difficulté est surmontée.

Aussitôt que les œufs arrivent à la fabrique, ils sont contrôlés par une méthode aussi simple qu'ingénieuse. On les tient par couple devant une ouverture circulaire pratiquée dans un cylindre en étain ouvert à son extrémité supérieure et contenant une lampe donnant une forte lumière réfléchie vers l'ouverture. De cette manière on voit distinctement toute tache, tout défaut que pourrait présenter l'œuf, et les œufs qui ont le moindre défaut sont immédiatement écartés. La quantité d'œufs mis ainsi de côté est remarquablement faible ; elle atteint rarement cinquante pour mille. Les œufs trouvés bons sont portés dans des salles où des femmes les cassent et séparent le jaune d'avec le blanc, mettant l'un et l'autre dans des récipients spéciaux. Le blanc est alors soumis à une ou deux opérations. Il est soigneusement débarrassé de toute trace de jaune qui aurait pu être entraîné ; ensuite il est battu dans un grand vase au moyen d'une lourde baguette ou d'un moussoir que l'on fait marcher à la main, il est alors prêt à être séché. Ou bien après nettoyage il est, coulé dans de grandes cuves où on le laisse fermenter ; la fermentation est activée par l'addition de certains produits chimiques dont la composition est tenue secrète. Lorsque toutes les impuretés se sont élevées à la surface sous forme d'une mousse épaisse et que le liquide résultant de la fermentation est de l'albumine pure, limpide comme l'eau, celle-ci est prête pour l'opération finale, le séchage, opération qui est faite successivement dans trois pièces, la température de l'une étant plus élevée que celle de la suivante ; elle varie de 40 à 50° C. L'albumine est coulée dans des cuves en fer blanc peu profondes, d'un pied carré environ, et ces cuves sont placées dans les séchoirs sur une série de rayons.

On a soin de maintenir la température constante pendant tout le temps que dure le séchage ; soixante à soixante-dix heures suffisent pour atteindre ce but. Devenue tout à fait sèche l'albumine est jaunâtre et ressemble à de la gélatine ; après refroidissement, elle est mise dans de grandes caisses carrées, doublées d'étain et jaugeant environ 400 livres ; elle peut alors supporter le transport. Le principal usage auquel est destinée l'albumine est la production de bonnes teintes sur les cotons de qualité supérieure ; elle est envoyée en Angleterre, en Allemagne, et en France.

Le jaune d'œuf, séparé du blanc, est passé par deux tamis, l'un à grosses mailles, l'autre à mailles étroites, et il est alors jeté dans des récipients de 20 livres environ ; il a la consistance de la crème ; il est ensuite versé dans des cuves de 100 livres environ, et, pour le conserver, on l'additionne d'une solution à 10 % de sel de borax et d'une substance non divulguée.

Le mélange est fortement agité jusqu'à ce qu'il prenne la consistance de la mélasse et qu'il soit d'un jaune orangé ; il est alors versé dans des fûts de 500 livres environ.

Le jaune est employé pour la préparation et l'apprêt de cuirs de qualité supérieure ; il trouve un grand débouché en Angleterre, en Allemagne et en France.

(1) Un dollar mexicain = 5 francs.

INDUSTRIE DE LA BIERE EN BAVIERE

(*Consular Reports*).

Le royaume de Bavière est le centre de la fabrication de la bière en Europe. Les lois qui règlent la fabrication et la vente de la bière sont si sévères et si rigoureusement appliqués que la sophistication est devenue impossible. Le peuple bavarois considère la bière non seulement comme une boisson, mais encore comme un aliment; et, par conséquent, on n'épargne aucun soin pour rendre ce produit tout à fait exempt d'impuretés. Les lois régionales exigent la fermeture de tout commerce les jours de fête et les dimanches à certaines heures, mais ces lois ne s'appliquent aucunement aux restaurants, etc., où l'on débite la bière ; tout effort qui serait fait en sens contraire rencontrerait certainement la plus vive opposition de la part du peuple.

Dans tout le royaume, la bière est vendue par mesure et personne n'oserait faire usage de récipients autres que ceux qui portent la marque de contrôle du gouvernement ; ces récipients jaugent exactement un demi-litre. Ils doivent être munis de la marque de contrôle : un trait suivi de la mention « un demi-litre » il y a également des verres d'un quart de litre et d'un litre entier, et ceux-ci également doivent porter la marque et l'indication de leur capacité. Le prix d'un demi litre de bière est ordinairement de 12 pfennigs (environ 15 centimes). Ce prix a été établi par le gouvernement, il y a plus de vingt ans, lorsque les gulden ont été transformés en marks. Ceci est le prix de détail, c'est-à-dire le prix auquel les détaillants fournissent aux consommateurs.

Les tableaux de statistique touchant l'industrie de la bière de ce pays sont très intéressants. D'après le dernier relevé officiel, il y a en Bavière 10 718 brasseries plus ou moins importantes.

Dans ce chiffre sont compris les brasseurs « réguliers », c'est-à-dire les brasseurs qui brassent pour la vente ; les brasseurs « communs », qui brassent de temps en temps la quantité de boisson consommée dans leurs débits ; enfin les « Haus brasseurs » qui font la bière pour leur propre usage et non pour la vente.

Le nombre de brasseries régulières est de 4 396, celui des brasseries communes 594 ; mais le nombre de brasseurs de maison n'est pas indiqué, si ce n'est pour les régions de Schweinfurt et de Bamberg où il est de 3.390. Toutes ces brasseries ont produit ensemble, en 1895, 16 093 310 hectolitres de bière, dont 13 621 000 ont été consommés dans le pays même ; le reste a été exporté.

La bière est faite avec de l'orge, du malt et du houblon, et la fabrication de la quantité ci-dessus a exigé 7 087 690 hectolitres de malt.

La somme payée au gouvernement, du chef des droits dont est frappé le houblon, a été, en 1895, de 50 millions de francs.

La qualité de la bière dépend largement de la qualité du houblon employé, et comme ce dernier varie considérablement, on conçoit aisément qu'il faille posséder une grande connaissance et apporter beaucoup de soin pour le choix de cet ingrédient. Les houblons de qualité inférieure ne sont guère employés; comme tout le monde ici est connaisseur en bières, le brasseur qui chercherait à tirer de plus gros bénéfices en faisant usage d'un houblon mauvais et peu coûteux risquerait de perdre sa clientèle. La teneur en alcool de la bière est de 3 1/2 à 4 °/₀, mais la bière destinée à l'exportation en referme 6 à 8 °/₀ : elle est plus alcoolisée pour pouvoir supporter le transport.

La loi qui règle la fabrication et la vente de la bière exige que la bière brune, c'est-à-dire la bière ordinairement consommée dans le pays et exportée à l'étranger, soit fabriquée avec de l'orge, du malt, du houblon, de la levure et de l'eau, aucun autre ingrédient ne pouvant être employé. Le brasseur convaincu d'avoir violé ces prescriptions serait condamné à une amende de 180 à 550 marks (environ 225-675 frs) et, de plus, la bière serait confisquée et jetée. Cette loi est strictement observée. Toute bière est soigneusement examinée et analysée par des fonctionnaires du gouvernement, et il est presque impossible qu'une fraude leur échappe.

LES RECHERCHES DE M. C.-E GUILLAUME

SUR UN MÉTAL A DILATATION

EXTRAORDINAIREMENT FAIBLE

(*Archives des Sciences physiques et naturelles* de Genève 15 septembre 1897).

M. le Dr Ch. Ed. Guillaume, adjoint du bureau international de Paris, chargé de faire des recherches sur les métaux les mieux appropriés à la construction d'étalons métrologiques, a étudié entre autres les alliages d'acier et de nickel. Ses recherches ont porté sur dix-sept alliages contenant de 5 °/₀ à 44 °/₀ de nickel, qui lui ont été fournis avec la plus grande complaisance par les aciéries d'Imphy, de la Société de Commentry-Fourchambault.

Les résultats les plus frappants sont ceux qui concernent la *dilatation* de ces alliages. Le coefficient de dilatation, qui est de 10μ,25 pour une barre de 1 mètre pour les aciers, s'accroît rapidement, à mesure que le °/₀ de nickel augmente, jusqu'à 17μ,48 pour 24 °/₀ de nickel. A partir de ce point, la dilatation des aciers-nickels diminue encore plus rapidement qu'elle n'était montée, et atteint son *minimum absolu de* 0μ,877 *pour une teneur de* 35,7 °/₀ *de nickel.* A partir de ce point, la courbe se relève de nouveau rapidement pour atteindre 8,12 pour 44 °/₀ de nickel, tandis que le nickel pur a une dilatation de 12,5. L'acier nickel à 35,7 °/₀ de nickel se dilate donc douze à quatorze fois moins que les métaux constituants, treize fois moins que le fer, vingt, vingt-et-une fois moins que les laitons et les bronze, seize fois moins que l'or, vingt-deux fois moins que l'argent, douze fois moins que le palladium, huit fois moins que l'iridium et dix fois moins que le platine irridié. Sa densité est 8,098. On entrevoit l'immense importance que ce métal peut avoir pour la métrologie, pour la géodésie et pour les arts de précision, entre autres pour l'horlogerie, puisque son emploi permettra de simplifier considérablement les pendules et

les balanciers composés, et d'employer, même pour les bonnes montres civiles, des balanciers presque insensibles à l'influence de la température.

Le module d'*élasticité* de cet alliage, quoique plus faible que ceux de l'acier ou du nickel purs, est encore assez grand, et par exemple notablement supérieur à celui du palladium qui est cependant utilisé pour la construction des spirales de montres; on pourra donc probablement l'employer aussi à cet usage. Le nouveau métal se prête parfaitement aux différentes opérations métallurgiques ; il se martelle, s'écrouit, se rabote, s'étire et prend un poli spéculaire parfait, sur lequel on peut tracer de magnifiques traits de division ; enfin il est moins accessible auxactions oxydantes de l'atmosphère et de l'eau quele fer ou l'acier.

Jusqu'à 24 °/₀ de nickel, les alliages étudiés perdent leurs *propriétés magnétiques* à une température élevée comprise entre le rouge sombre et le rouge cerise. Lorsqu'on les laisse refroidir, ils repassent par les mêmes températures sans reprendre leur magnétisme, et ne retrouvent leurs propriétés premières qu'à une température d'autant plus basse que l'alliage est plus riche en nickel. Les alliages contenant le plus de nickel sont réversibles, en ce sens qu'ils perdent et reprennent leur magnétisme aux mêmes températures. Pour l'alliage à 26 °/₀ de nickel, la perte totale du magnétisme a lieu au voisinage de 0° ; pour l'alliage à 39,4 °/₀ elle se produit à 315°.

Quant aux petites variations que subissent ces alliages avec le temps, elles peuvent être activées beaucoup par des recuits convenablement dirigés et se trouvent ensuite sensiblement atténués. Dans les moins dilatables, elles atteignent 1 à 2μ dans le premier mois qui suit le recuit à 100° ; dans le mois suivant elles sont encore de 1μ environ, après quoi elles deviennent difficilement perceptibles. Ces changements sont d'autant plus petits que l'on est plus éloigné de la température de transformation magnétique. Il est donc probable que, dans une règle préalablement recuite, ces variations se maintiendront dans les limites de tolérance admises pour les étalons de second ordre et même pour les règles géodésiques. A plus forte raison, ne dépasseront-elles pas les limites exigibles pour les petits organes de la montre.

BIBLIOGRAPHIE

La pratique du teinturier, par Jules Garçon, ingénieur-chimiste, licencié ès-Sciences. Librairie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55, Paris. (1897, 9 francs). *Ouvrage honoré d'une récompense de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.*

Nous avons déjà annoncé les deux premiers volumes. Le tome III qui vient de paraître comprend *les recettes types et les procédés spéciaux de teinture.*

Voici comment l'auteur le présente aux lecteurs.

« Ce tome III renferme, en quatre parties, les *Recettes types et les procédés spéciaux de teinture*, pour la teinture du coton, de la laine, de la soie, des fibres mélangées coton, laine et soie.

Je donne ces recettes à titre de documents et après une sélection particulière. En indiquer de trop nombreuses eût été peu utile, parce que c'est le teinturier qui doit varier lui-même la recette-type, que les résultats en teinture dépendent d'ailleurs des conditions spéciales du travail (*voir* t. I : Du succès en teinture), que rien ne remplace l'expérimentation pour l'échantillonnage, et qu'enfin les sources de documents indiqués dans l'Introduction de ce tome III fourniront aisément au travailleur un nombre immense de recettes variées. Tout ce que je me propose ici, c'est de poser les grands jalons de la route qui se déroule devant le teinturier. Pour cela, j'ai tâché de résumer, en une espèce de revue d'ensemble, les plus importants et les plus intéressants procédés de teinture, tels qu'ils sont ou consacrés par la pratique des ateliers, ou présentés par les fabriques de produits, ou exposés dans quelques brevets récents qui préparent l'avenir des industries tinctoriales.

Pour faciliter mon exposé et synthétiser les données de la façon la plus claire, j'ai suivi, dans l'étude de chaque teinture spéciale, l'ordre des couleurs : rouge et rose, jaune et orangé, bleu, vert, violet, noir, et enfin couleurs composées.

Je rappelle qu'avant la teinture le teinturier procède le plus souvent à des opérations préparatoires, principalement au dégraissage et au blanchiment. On en trouvera les grandes lignes exposées dans le tome I.

Dans les recettes de ce tome III, les proportions centésimales se rapportent toujours au poids de la fibre, à moins d'indications contraires. Les températures sont toujours indiquées en degrés centigrades et les divisions de l'aréomètre en degrés Baumé.

Le développement des quatre premières parties m'a empêché, dans la cinquième partie, consacrée aulin et au chanvre, au jute, à la ramie, aux plumes, à la paille, aux peaux, cuirs et fourrures, au papier, enfin à diverses teintures et colorations spéciales : bois, cheveux, crins, encres, fleurs, laques, marbre, mousses, nacre, os, plantes, savons, vernis, de donner autre chose qu'un choix de documents bibliographiques.

Un appendice I traite des principaux progrès réalisés récemment. Il constitue en quelque sorte un supplément à la série des deux premiers tomes. On y trouvera en particulier l'étude de la *charge des soies*, celle du *mercerisage* et de ses applications au *crêpage* et aux *simili-soies*. On trouvera à la fin la liste de toutes les fabriques de couleurs artificielles.

Dans un appendice II, j'ai relevé un choix de documents concernant quelques questions très importantes : l'examen des matières colorantes, l'examen des couleurs teintes, l'histoire et l'application du noir d'aniline. Ces documents sont extraits du *Répertoire universel* de tous les documents bibliographiques concernant la technologie chimique des fibres textiles, immense travail, aujourd'hui à jour, que j'ai pu poursuivre depuis 1893 sous les auspices bienveillants de la Société industrielle de Mulhouse. Les services que ces indications peuvent rendre à tous les chercheurs m'ont amené à les insérer dans ce volume.

Annuaire pour l'an 1898, publié par le *Bureau des Longitudes*. Prix : 1 fr. 50.

La maison Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins) vient de publier comme chaque année, l'*Annnaire du Bureau des Longitudes* pour 1898. — Ce petit volume compact contient comme toujours une foule de renseignements scientifiques qu'on ne trouve que là. Le volume de cette année contient en outre les Notices suivantes : *Sur la stabilité du système solaire*; par M. H. Poincaré. — *Notice sur l'œuvre scientifique de M. H. Fizeau*; par M. A. Cornu. — *Sur quelques progrès accomplis avec l'aide de la Photographie dans l'étude de la surface lunaire*; par MM. M. Lœwy et P. Puiseux. — *Sur les travaux exécutés en 1897 à l'observatoire du mont Blanc*; par M. J. Janssen. — *Discours prononcés au cinquantenaire académique de M. Faye, le 25 janvier 1897*; par MM. J. Janssen et M. Lœwy. In-18 de 806 pages, avec 2 cartes magnétiques : 1 fr. 50 (franco 1 fr. 85).

Leçons de mécanique physique, par Jules Andrade, professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Rennes.

Cet ouvrage comprend trois parties ; dans la première, consacrée à l'*Œuvre des fondateurs de l'Astronomie et de la Mécanique*, l'auteur fait une étude critique des postulats de la Mécanique, il expose le point de vue de l'*Ecole classique* et le point de vue de l'*Ecole du fil*, de Lagrange et Reech; pour cette école d'ailleurs, il ne cache pas ses préférences. Cette partie peut intéresser le philosophe comme le mathématicien.

La seconde partie traite de la *Mécanique des corps déformables*. On trouvera là, dans la cinématique des déformations un souvenir de belles leçons faites au Collège de France par M. Maurice Lévy ; on y trouvera aussi la théorie des tourbillons exposée à deux points de vue différents.

La troisième partie expose les *Hypothèses supplémentaires* qui, jusqu'à présent, sont nécessaires à la

théorie de la résistance des matériaux. Quelques problèmes de l'art du constructeur sont traités en détail : on y remarquera l'exposé de la « Méthode des foyers, » dont la théorie des poutres est redevable à M. Maurice Lévy.

Enfin quelques notes sont consacrées à des questions de Mécanique et de Géométrie mêlées.

A l'attention du lecteur, l'auteur signale particulièrement la note intitulée : « *Sur la statique envisagée dans ses rapports avec la géométrie de Lofbatochwesky et la géométrie d'Euclide.*

Dans cette note on verra les propriétés métriques des deux géométries dériver d'une source commune : le théorème du travail virtuel.

Traité de microbiologie, par E. Duclaux, membre de l'Institut, directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut agronomique.

Tome I : Microbiologie générale. — Un vol. grand in-8 de iv-632 pages avec figures dans le texte. Prix : 15 francs (Librairie Masson et Cie, 120, Boulevard Saint-Germain, Paris).

Ce volume est le premier d'un grand *Traité de Microbiologie* entrepris par le directeur de l'Institut Pasteur.

Voici la table des chapitres contenus dans le tome I.

Action des fermentations. — Développement physiologique et pathologique de la théorie de Pasteur. — Morphologie et structure des microbes. — Génération spontanée. — Méthodes de culture. — Méthodes de coloration. — Composition des bactéries. — Nutrition minérale des microbes. — Alimentation hydrocarbonée. — Vie aérobie et anaérobie. — Alimentation des microbes. — Variations physiologiques dans une même fermentation. — Réaction sur le microbe des produits de la vie cellulaire. — Changements morphologiques sous l'influence du milieu. — Action de la chaleur, changements pathologiques et physiologiques sous son action. — Action de l'électricité. — Influence de la lumière sur les hyphomycètes. — Action de la lumière sur les bactéries colorées et non colorées. — Durée de conservation des microbes. — Étude microbienne du sol. — Distribution des microbes dans le sol. — Microbes dans l'air. — Étude microbienne des eaux. — Microbes dans les eaux. — Multiplication des bacilles dans l'eau. — Action de l'eau sur les microbes, sur les bactéries pathogènes. — Étude de l'épuration des eaux d'égout par des substances chimiques, par les fleuves, par le sol. — Purification des eaux potables. — Filtration des eaux fluviales. — Purification spontanée et solaire des eaux courantes. — Conclusions générales.

EXPOSITION A LYON EN 1898

Le Comité de cette exposition toute spéciale, comprenant tous les produits du commerce, des arts industriels et des inventions nouvelles, est définitivement constitué.

L'ouverture est fixée au 26 février. Quoique le règlement général ne soit pas encore entre les mains des intéressés, de nombreuses demandes d'admissions arrivent chaque jour au Comité d'Administration et tout fait espérer un grand succès.

L'industrie de Lyon est d'abord la soierie, où elle brille d'un éclat incomparable et affirme son génie par une production qui n'existe dans aucun pays du monde. Avec la soierie, la teinturerie et l'impression, la métallurgie qui occupe à Lyon un nombre considérable d'ouvriers et dont les produits sont estimés du monde entier. La bijouterie lyonnaise est

également importante dans cette population laborieuse de plus de 450 000 habitants. Ce n'est pas seulement à Lyon qu'est concentrée la puissance industrielle de premier ordre, il faut citer les villes manufacturières de Tarare, Cours et Thizy, la rubanerie de Saint-Etienne, la ganterie de Grenoble, les papeteries de l'Isère, Ardèche, Savoie ; les forges et chantiers de la Loire ; tout fournit les éléments d'un succès certain sans parler de l'agriculture, de la viticulture du Beaujolais, de l'horticulture lyonnaise, une des premières de France.

Pour documents et renseignements s'adresser à M. Barde, Commissaire général, Rue Boileau, 90, Lyon.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

MARS 1898

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE FÉVRIER 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Troubles psychiques liés à la névrite multiple, par le Prof. KORSAKOFF.

Sur la pathogénie du tabès, par le Prof. OBERSTEINER.

Pathologie externe :

Corps étranger des voies aériennes datant de 9 ans, par BUNCH et LAKE. — DONALD HOOD : Les différentes formes cliniques de l'appendicite.

Pédiatrie :

NŒGELI : Un cas de maladie de Barlow avec terminaison fatale. — ABRAMOVITSCH : Empyèmes abdominaux primitifs chez les enfants.— J. CLARKE : Traitement chirurgical de la paralysie spasmodique chez les enfants.

Pathologie mentale :

TSCHIGAÏEFF : De l'érythrophobie.— KRAUSE : Forme rare d'illusion optique chez des aliénés.

Bactériologie :

Recherches sur le mode de propagation de la phtisie, par le Prof. FLUGGE.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr PÉRAIRE.

Varia.

Nécrologie.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 34

Recherches sur les quantités de matières fertilisantes nécessaires à la culture intensive de la pomme de terre, par M. Aimé GIRARD 35

Le tout à l'égout Parisien devant le troisième Congrès annuel de la propriété bâtie en France, par le Dr L. THOINOT (*Suite et fin*) 38

Nouvelle analyse de l'eau du Puits Saint à la Mecque, par MM. GRESHOFF 42

Les applications industrielles des émaux de grand feu, par M. A. BIGOT, céramiste . 42

Sur l'industrie de l'indienne à Rouen . . 43

Bibliographie 44

Analyse et essais des matières agricoles, par A. VIVIER, directeur de la Station agronomique de Seine-et-Marne 44

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur, description des procédés suivis pour l'échantillonnage et l'analyse chimique des combustibles, des gaz, des matériaux réfractaires, des eaux industrielles, des minerais, métaux, alliages, laitiers, scories, produits métallurgiques divers, etc., par Louis CAMPREDON, chimiste métallurgiste, essayeur du commerce, etc . . 45

Deuxième Congrès international de Chimie appliquée de 1896. — Comptes-rendus par M. F. DUPONT, secrétaire-général. 46

- Tome I : Industrie du sucre, de l'alcool et des fermentations 46
- Tome II : Industries agricoles et chimie agricole 46
- Tome III : Industries chimiques, photographie, métallurgie, mines et explosifs. 46
- Tome IV : Pharmacie, hygiène, alimentation, électrochimie, électrométallurgie et eaux résiduaires 46
- Tome V : Liste des membres, comptes-rendus des séances plénières, des excursions, des cartes, etc. 46

Annonces 45-48

RECHERCHES SUR LES QUANTITÉS DE MATIÈRES FERTILISANTES

NÉCESSAIRES A LA CULTURE INTENSIVE DE LA POMME DE TERRE

Par **M. Aimé Girard**

Les données que la science agricole possède au sujet des quantités de matières fertilisantes nécessaires au développement de la pomme de terre sont, en face des progrès modernes de la culture, devenues insuffisantes. C'est principalement sur les recherches faites par Boussingault à Bechelbronn, il y a soixante ans, que ces données reposent ; mais les récoltes d'aujourd'hui ne sont plus les récoltes d'autrefois ; les exigences des variétés nouvelles à grand rendement et à grande richesse ne nous sont pas connues et c'est chose certaine, *a priori*, qu'entre les unes et les autres, à ce point de vue, comme au point de vue de la teneur en matières utiles, doivent exister des différences.

En présence du grand développement qu'a pris, depuis quelques années, la culture intensive de la pomme de terre, et pour éclairer les agriculteurs sur la question si importante des engrais que cette culture réclame, j'ai considéré comme utile de reprendre, dans son entier, la question de la détermination des quantités de matières fertilisantes enlevées au sol par la pomme de terre.

Pour que cette étude fût complète, j'ai pensé qu'elle devait comprendre deux parties distinctes, d'un côté la détermination des quantités de matières fertilisantes fixées par les tubercules récoltés, d'un autre une détermination toute semblables sur les touffes que développe la végétation aérienne de la plante.

De ces deux questions, la première est aisée à résoudre ; il n'en est pas de même de la seconde, celle-ci présente des difficultés sur lesquelles je dois d'abord insister.

Une première fois, en 1892, j'ai entrepris cette étude. Choisissant une dizaine de variétés, j'ai soumis à l'analyse, pour chacune d'elles, d'un côté, les tubercules, d un autre, les touffes entières.

Cette manière de faire, — je l'ai reconnu depuis, — était défectueuse, pour deux raisons.

En premier lieu, c'est une faute que de mettre au compte des matières fertilisantes exportées, et en bloc, celles que contiennent les feuilles et celles que contiennent les tiges ; en fin de campagne, en effet, si l'arrachage est retardé jusqu'au moment où la maturité des tubercules est complète, les tiges restent seules debout, toutes les feuilles desséchées sont tombées sur le sol et lui ont restitué les matières fertilisantes qu'elles avaient absorbées au cours de la végétation.

De là, pour obtenir le bilan exact de l'assimilation par la plante des matières fertilisantes, la nécessité de soumettre à la pesée d'abord, à l'analyse ensuite, d'un côté les tubercules, d'un autre les tiges effeuillées, d'un autre enfin, les feuilles elles-mêmes.

En second lieu, c'est une question délicate que de savoir à quel moment de la végétation il convient de placer ces pesées et ces analyses.

A premièse vue, il semble qu'il faille le faire au moment où la végétation atteint son maximum et avant que le feuillage commence à se flétrir ; c'est vers la fin d'août, en général, que ce moment se rencontre pour les variétés demi-tardives et tardives.

Des doutes, cependant, me sont venus à ce propos, et je me suis demandé si l'étude des tiges et des feuilles, faite à ce moment, ne conduirait pas à exagérer le poids des matières fertilisantes exportées. A partir de ce moment, en effet, les tubercules, je l'ai constaté par l'expérience directe, continuent à s'enrichir, non seulement en fécule, mais encore en matières minérales, et, par suite, j'ai été conduit à me demander si, dans cette circonstance, les feuilles et les tiges ne se dépouillent pas d'une partie des matières fertilisantes qu'elles avaient précédemment immobilisées pour les délivrer aux tubercules ; si, en un mot, la teneur des tiges et des feuilles mortes en azote, en acide phosphorique et en potasse n'est pas, à poids égal de substance sèche, moindre que celle des tiges et des feuilles fraîches, cet amoindrissement étant, bien entendu, indépendant de celui qui peut résulter de l'intervention de la pluie.

C'est en 1893 que j'ai cherché à résoudre cette question délicate. L'été de cette année se prêtait singulièrement à la solution. On sait combien la sécheresse a été grande alors ; à la ferme de la Faisanderie, à Joinville-le-Pont, depuis la fin d'août jusqu'au moment de la dessiccation complète des touffes, il n'est pas tombé une goutte d'eau, et, par suite, je n'ai pas eu à me préoccuper de l'influence que le lavage des feuilles mourantes par la pluie aurait pu exercer.

Dans de semblables conditions, la question se ramène à comparer entre elles, au point de vue de leur composition, d'un côté les feuilles et les tiges vertes au moment de leur développement maximum, d'un autre, les feuilles et les tiges alors que, mortes et desséchées, elles constituent le résidu de la végétation.

Pour faire cette comparaison, c'était chose indispensable que de récolter ces dernières, aussitôt leur dépérissement, de façon à les soustraire à l'action des agents atmosphériques qui en auraient pu modifier la composition. Dans ce but, j'ai, à la fin d'août et sur quatre variétés, opéré de la manière suivante :

Pour chacune de ces variétés, trois pieds ont été choisis parmi les plus vigoureux de la pièce et les touffes coupées au ras du sol ; puis les feuilles et les tiges de chaque touffe ont été séparées à la main, pesées et soumises séparément à l'analyse chimique.

Dans la même pièce et au voisinage de ces trois pieds, trois autres ont été choisis ensuite, parmi les plus vigoureux également, aussi semblables que possible aux premiers, et chacun d'eux a été marqué d'un piquet et numéroté. A chacun des douze pieds ainsi marqués, un petit sac de toile, soigneusement étiqueté, a été individuellement affecté, et tous, à partir de ce moment, ont été l'objet d'une surveillance attentive. Deux ou trois fois par semaine, suivant les

circonstances, les uns et les autres étaient visités, l'état des feuilles attentivement vérifié, et de chaque pied, immédiatement, on détachait, pour les loger dans le sac correspondant, les feuilles dont la dessiccation annonçait le dépérissement.

La cueillette des feuilles a été ainsi continuée jusqu'à ce que, toutes ayant péri, les tiges mortes restassent seules absolument nues au-dessus des tubercules. Ces tiges sèches ont été alors coupées au ras du sol comme l'avaient été précédemment les touffes fraîches.

J'ai eu ainsi, entre les mains, les feuilles et les tiges, d'un côté des touffes en pleine végétation, d'un autre, des touffes mortes.

Les unes et les autres ont été alors séchées à 100° puis soumises à l'analyse dans le but de déterminer leur teneur en azote, en acide phosphorique et en potasse.

Sur les procédés à l'aide desquels cette analyse a été exécutée, il est inutile d'insister ; je me contenterai d'indiquer qu'après avoir séché feuilles et tiges à 100°, de façon à établir la comparaison sur des produits amenés préalablement au même état, la teneur en azote a été déterminée par le procédé Kjeldahl, l'acide phosphorique dosé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, la potasse enfin à l'état de chloroplatinate de potassium.

En opérant ainsi sur quatre variétés différentes, j'ai obtenu, pour 100 grammes de matière séchée à 100° les proportions suivantes des trois éléments fertilisants :

		Feuilles récoltées		Tiges récoltées	
		vertes	mortes	vertes	mortes
Athènes	Azote	3,83	4,15	2,83	2,38
	Acide phosphorique	0,72	0,54	0,38	0,08
	Potasse	3,30	2,46	2,89	2,82
Gelbe rose	Azote	3,27	2,66	2,03	1,26
	Acide phosphorique	0,33	0,30	0,31	0,05
	Potasse	3,70	2,42	5,26	5,38
Charolaise	Azote	3,45	3,17	2,83	2,69
	Acide phosphorique	0,79	0,53	0,53	0,25
	Potasse	5,15	3,36	8,64	6,76
Institut de Beauvais	Azote	2,99	2,71	2,41	1.96
	Acide phosphorique	0,49	0,34	0,28	0,10
	Potasse	3,99	3,99	5,45	4,15

En étudiant les nombres qui précèdent, il est aisé de reconnaître qu'au dépérissement de la touffe, correspond la disparition d'une partie des éléments fertilisants logés dans le tissu des feuilles et des tiges ; sur les 24 résultats que ces nombres traduisent, deux fois seulement, une fois pour l'azote, une fois pour la potasse, des exceptions se sont produites, et c'est, à coup sûr, à quelque accident d échantillonage ou d'analyse que ces exceptions doivent être attribuées ; la concordance des 22 autres résultats autorise à considérer le phénomène comme constant.

Peu importante le plus souvent pour l'azote et l'acide phosphorique, en ce qui regarde les feuilles, peu importante également pour l'azote en ce qui regarde les tiges, la diminution devient considérable, au contraire, pour la potasse en ce qui regarde les feuilles et les tiges ; en certaines circonstances, elle dépasse le tiers des proportions constatées dans les touffes fraîches ; elle dépasse la moitié, en ce qui concerne l'acide phosphorique primitivement contenu dans les tiges.

Dans les circonstances ordinaires, le remarquable phénomène que je viens de faire connaître pourrait être explipué par l'action des pluies, mais, comme je l ai fait remarquer déjà, les conditions météorologiques de 1893 obligent à écarter cette explication ; pendant la durée entière de l'observation et de la récolte des feuilles, il n'est pas tombé à Joinville une seule goutte d'eau.

Il faut donc recourir à une autre hypothèse et admettre qu'à la fin de la végétation, une partie des matières fertilisantes contenues dans les tiges et dans les feuilles émigre vers les tubercules en même temps que les hydrates de carbone générateurs de fécule.

De là, la nécessité absolue de réserver spécialement à l'analyse les feuilles et les tiges récoltées au moment de leur dépérissement ; à l'analyse des feuilles et des tiges fraîches, correspondraient, en effet, des dosages trop élevés.

C'est en 1894, qu'éclairé par les recherches précédentes, j'ai entrepris la détermination des quantités de matières fertilisantes consommées tant par la végétation souterraine que par la végétation aérienne de la pomme de terre et par conséquent le poids de ces matières exporté par les produits de la culture. Cette détermination, afin de lui donner autant de généralité que possible, a porté sur huit variétés, les unes hâtives comme l'Institut de Beauvais, la Gelbe rose et la Charolaise, les autres demi-tardives ou tardives comme la Red Skinned, l'Idaho, la Chardon, la Richter's Imperator et la Géante bleue.

Étude des tubercules. — Cultivées par moi, à la ferme de la Faisanderie, à Joinville-le-Pont, pendant dix années consécutives, les variétés que je viens de nommer ont, pour les dix récoltes correspondantes, fourni, d'une année à l'autre, des rendements souvent très différents. Conduites à toute époque d'après la même méthode, recevant les mêmes labours, les mêmes engrais, etc., mais placées sous la dépendance des conditions météorologiques de l'année, les cultures ont montré des variations qui, quelquefois, se sont élevées du simple au double.

Parmi ces rendements, ce sont, évidemment, les rendements maxima que j'ai dû choisir pour fixer les quantités maxima également, de matières fertilisantes exportées par la récoltes des tubercules ; les rendements moyens, en effet, n'eussent pas fait connaître la limite des exigences de la pomme de terre.

J'indique ci-dessous quels ont été, à la ferme de la Faisanderie, ces rendements maxima, en quelle année ils ont été obtenus et quelle a été, pour la campagne citée, la teneur en fécule des tubercules récoltés ;

Richter's Imperator	35,000 kil.	à 20.5	°/₀	en 1895
Géante bleue	35,000 —	à 11,85	°/₀	en 1892
Red Skinned	31,400 —	à 17 »	°/₀	en 1887
Idaho	35,700 —	à 17,3	°/₀	en 1890
Institut de Beauvais	26,600 —	à 13,7	°/₀	en 1893
Charolaise	28,400 —	à 15,1	°/₀	en 1893
Chardon	31,200 —	à 13 »	°/₀	en 1887
Gelbe rose	29,100 —	à 16 »	°/₀	en 1888

Ce sont là de grands rendements en poids auxquels ne correspond pas toujours, malheureusement, une richesse proportionnelle en matières sèches : de là la nécessité de tenir compte de l'hydratation des tubercules et de faire porter l'estimation des matières fertilisantes consommées par ceux-ci sur la matière préalablement desséchée à l'absolu.

Découpés en cossettes, les tubercules de ces huit variétés ont été, avec précaution, séchés à 100° et leur teneur en eau ainsi déterminée.

En tenant compte de l'espacement adopté pour la plantation ($0^{m},60$ sur $0^{m}50$), et qui correspond au nombre de 33 000 poquets environ à l'hectare, j'ai pu alors déterminer le poids de tubercules secs récolté à chaque poquet et récolté également sur un hectare de terrain ; ces poids sont indiqués dans le tableau suivant :

	Poids de tubercules frais au poquet	Eau pour cent	Poids de tubercules secs	
			au poquet	à l'hect.
	kil.		kil.	kil.
Richter's Imperator . . .	1,060	79,1	0,221	7296
Géante bleue.	1,060	80,8	0,203	6699
Red Skinned.	0,951	80,3	0,187	6171
Idaho	1,082	79,6	0,221	7296
Institut de Beauvais . . .	0,806	83,5	0,133	4389
Charolaise.	0,860	79,1	0,180	5940
Chardon	0,945	80,9	0,187	6171
Gelbe rose.	0,881	78,9	0,186	6138

Aux cossettes desséchées à 100° de ces huit variétés, on a appliqué alors la méthode d'analyse précédemment indiquée et dans les tubercules de chacune d'elles on a constaté la présence *par kilogramme de tubercules secs* des quantités ci-dessous de matières fertilisantes :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	grammes	grammes	grammes
Richter's Imperator . . .	15,40	3,82	25,19
Géante bleue.	15,96	3,97	30,46
Red Skinned.	18,48	3,52	31,68
Idaho	16,24	3,80	26,72
Institut de Beauvais . . .	21,84	4,46	33,61
Charolaise.	18,48	3,58	27,83
Chardon	17,36	5,54	32,83
Gelbe rose.	19,88	3,85	28,22

C'est, on le voit, dans des limites peu étendues que varie, en général, le pourcentage de matières fertilisantes constaté par l'analyse dans les cossettes desséchées des huit variétés de pommes de terre sur lesquelles j'ai fait porter cette étude ; cependant, lorsqu'on applique ce pourcentage aux poids de tubercules récoltés à l'hectare, on voit apparaître chez ces huit variétés des exigences notablement différentes ; à la récolte totale correspondent alors, par hectare, les chiffres de consommation suivants :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Richter's Imperator . . .	112,3	27,87	183,8
Géante bleue.	106,9	26,59	204,0
Red Skinned.	114,0	21,72	195,5
Idaho	118,5	27,72	194,9
Institut de Beauvais . . .	95,8	19,57	147,5
Charolaise.	109,8	21,26	165,3
Chardon	107,1	34,19	202,6
Gelbe rose.	122,0	23,63	173,2

Ce sont là des quantités considérables qui, dès à présent, conduisent à ranger la pomme de terre parmi les plantes les plus exigeantes en azote et en potasse. Sur l'importance de ces quantités, je n'insisterai pas cependant pour le moment ; c'est seulement lorsque, de même, les quantités de matières fertilisantes contenues dans les feuilles et dans les tiges auront été déterminées, qu'en examinant la question dans son ensemble, il conviendra de s'y arrêter.

Étude des touffes. — La première difficulté rencontrée au cours de cette étude devait être la détermination du poids représentant le développement maximum de la touffe et la répartition du poids de cette touffe entre les feuilles et les tiges dont elle est formée.

C'eût été s'exposer à des erreurs graves que d'adopter, d'une manière générale, et pour toutes les variétés, le poids constaté pour la touffe au cours d'une campagne unique. Les conditions météorologiques exercent, en effet, sur les unes et sur les autres, une influence quelquefois très différente, et l'on voit, pour une même campagne, la végétation de certainee variétés atteindre un développement considérable, alors que d'autres variétés, à côté de celles-ci, restent inférieures à ce qu'elles fussent devenues sous l'influence de conditions différentes.

Aussi, préoccupé comme j'ai dû l'être en entreprenant ces recherches, de reconnaître les quantités maxima de matières fertilisantes que la pomme de terre peut, dans les circonstances qui la favorisent le plus, immobiliser dans ses diverses parties, ai-je dû, pour fixer le poids maximum de la touffe des huit variétés étudiées, envisager à la fois les résultats constatés à la suite de plusieurs campagnes (1892, 1893, 1894 et 1895). Laissant de côté alors les pieds de dimensions exceptionnelles que l'on rencontre quelquefois dans les cultures soignées, j'ai fait porter mon choix, en dehors de ceux-ci, sur les touffes le plus régulièrement développées et dont la végétation était la plus belle.

Les pesées, d'ailleurs, ont toujours eu lieu sur un nombre de touffes assez grand pour qu'il fût possible de considérer la moyenne de ces pesées comme représentant la normale du maximum.

En opérant ainsi, j'ai été conduit à adopter, comme poids maximum d'une touffe, pour chacune des huit variétés étudiées, les nombres ci-dessous, nombres qui ensuite ont été appliqués aux 33 000 poquets que comporte un hectare à l'espacement de $0^{m},60$ sur $0^{m},50$.

	Poids des touffes	
	par pied	par hectare
	kilogr.	kilogr.
Richter's Imperator	1,100	36,300
Géante bleue	0,800	26,400
Red Skinned	0,750	24,750
Idaho	0,745	24,585
Institut de Beauvais	0,723	23,859
Charolaise	0,714	23,562
Chardon	0,680	22,440
Gelbe rose	0,650	21,450

Après avoir ainsi déterminé le poids maximum des touffes développées pour chacune de ces huit variétés, je me suis attaché à reconnaître les proportions relatives des feuilles et des tiges fraîches dont chacune d'elles était composée ; pour la plupart des variétés, ces proportions se sont traduites par des chiffres très voisins les uns des autres, pour quelques-unes cependant, elles ont présenté des différences trop marquées pour qu'on les puisse négliger.

En outre, et pour pouvoir, ensuite, avec plus de précision établir la composition des diverses parties de la touffe, j'ai, pour chacune des variétés, déterminé l'état d'hydratation des tiges et des feuilles.

Les proportions relatives des tiges et des feuilles par rapport à 100 de touffe, vérifiées à plusieurs reprises, ainsi que l'état d'hydratation des unes et des autres correspondent aux chiffres ci-dessous :

	Feuilles		Tiges	
	Poids °/₀ de touffes	Eau °/₀ de feuilles	Poids °/₀ de touffe	Eau °/₀ de tiges
Richter's Imperator	40	85,40	60	89,37
Géante bleue	34	76,09	66	89,64
Red Skinned	38	83,60	62	90,19
Idaho	43	84,32	57	90,82
Institut de Beauvais	39	79,36	61	90,47
Charolaise	45	85,66	55	91,16
Chardon	40	82,65	60	93,58 (1)
Gelbe rose	38	78,31	62	89,57

Rapportées aux poids de touffes précédemment fixés, les proportions ci-dessus conduisent à admettre les proportions suivantes, en poids, des feuilles et des tiges formant les touffes vertes de chaque variété :

	Par touffe		A l'hectare	
	feuilles	tiges	feuilles	tiges
	kil.	kil.	kil.	kil.
Richter's Imperator	0,440	0,660	14520	21780
Géante bleue	0,272	0,528	8976	17424
Red Skinned	0,285	0,465	9405	15345
Idaho	0,320	0,425	10560	14025
Institut de Beauvais	0,282	0,441	9306	14553
Charolaise	0,321	0,393	10593	12969
Chardon	0,272	0,408	8976	13464
Gelbe rose	0,247	0,403	8151	13299

(1) La grande hydratation des tiges de la variété Chardon qui paraît anormale s'est vérifiée pour trois campagnes différentes (1892-1894-1896).

Tels sont les poids de feuilles et de tiges vertes que développe, à chaque poquet et sur chaque hectare cultivé, la végétation de chacune des huit variétés dont j'ai entrepris de déterminer la capacité de consommation vis-à-vis des matières fertilisantes.

(*A suivre*).

LE TOUT A L'EGOUT PARISIEN

DEVANT LE TROISIÈME CONGRÈS ANNUEL DE LA PROPRIÉTÉ BATIE EN FRANCE

Par le **Dr L. Thoinot.**

(*Annales d'hygiène publique et de Méd. lég.*).

(*Suite et fin*) (1)

L'exemple de Berlin est volontiers cité par les partisans du Tout à l'Egout parisien et c'est, à vrai dire, devant les difficultés qui surgissent chaque jour leur meilleur argument pour ramener les hésitants et les défaillants. Et de fait, nous dit M. Badois, les choses vont fort bien à Berlin, *mais*... le Tout à l'Egout berlinois *ne ressemble guère à celui de Paris* : là-bas on a mis tous les atouts dans le jeu, ici on les a mis hors du jeu.

En vingt années, de 1874 à 1894, Berlin a terminé une installation remarquable, couronnée d'un résultat *positif* autant qu'*économique*, dont nous allons, suivant ici le rapport de M. Badois page à page, donner le résumé :

Le développement du réseau d'égouts était, au 1er avril 1895, de 775 kilomètres à Berlin. Pas de collecteurs généraux recevant en fin de compte la presque totalité des eaux usées, mais un système basé sur la subdivision de la ville en *plusieurs circonscriptions*, dont chacune est pourvue d'un réseau d'égouts *indépendants*, ou plutôt — car la canalisation de Berlin n'a que de *lointains rapports* avec ce nous appelons les *égouts* — d'un réseau de *conduites fermées* de *petite section* réunissant les eaux *usées* des habitations, y compris les vidanges, les eaux de la *rue* et aussi les eaux de *pluie*, sous une très importante réserve que nous indiquerons ci-dessous.

Ces circonscriptions, groupées autour du centre de la ville, ont reçu le nom de *systèmes radiaux* : il y a douze systèmes radiaux. Il est clair que, par ce moyen, on peut réduire grandement la *longueur* des collecteurs, et leur donner par suite une *meilleure pente*. L'extension de la ville ne donnera lieu qu'à l'agrandissement des secteurs de la périphérie ou à l'addition d'autres sections. Le trajet que les eaux usées ont à parcourir jusqu'aux pompes élévatoires est assez restreint ; ce trajet, d'une extrémité à l'autre d'un système radial, ne demande pas plus de *six heures*, et se fait parfois en moins de deux heures. Ce court trajet ne permet ni la stagnation, ni la putréfaction des matières. Les conduites sont pour les quatre cinquièmes du système radial, en poterie, c'est-à-dire de section restreinte, et pour le surplus ce sont des égouts maçonnés, de section seulement suffisante à

(1) Voir *Mercure Scientifique*, Février 1898.

leur but : c'est donc en *conduites fermées*, n'ayant que le minimum de communication avec l'air extérieur, que se fait la circulation des matières, et cette circulation est en outre fort rapide.

Que reçoivent les conduites du système radial?

D'abord les *eaux usées* de la *maison* et les *vidanges*. Mais à Berlin on a cherché à apporter dans les travaux d'établissement de la jonction de la maison au conduit de la rue toute la simplification et l'économie possible, et l'on ne peut à cet égard s'empêcher d'être frappé du contraste très grand qui existe entre Berlin et Paris, où les conditions imposées pour la construction des branchements particuliers d'égout sont loin de présenter le même caractère de simplicité et d'économie.

La canalisation reçoit encore les eaux de la rue. Mais à Berlin l'arrosage est loin d'être luxueux : peut-être même atteint-il à peine le nécessaire. La quantité d'eau totale employée dans l'année aux services publics est de 5 290 000 mètres cubes, donnant une moyenne journalière de 15 000 mètres cubes pour toute l'année, et de 25 000 mètres cubes par jour dans la saison chaude, alors que les statistiques d'hiver à Paris accusent plus de 250 000 mètres cubes, et celles d'été plus de 300 000 mètres cubes par jour pour le service public. L'eau s'écoulant normalement de la rue à la canalisation est donc dix fois moindre en quantité à Berlin qu'à Paris. Et tandis qu'à Paris l'usage et l'habitude font ramener à l'égout presque tous les produits de la surface, à Berlin on évite avec raison l'introduction dans la canalisation de tout ce qui pourrait y gêner le courant liquide, le ralentir ou l'arrêter : les particules solides de la rue sont donc exclues avec rigueur et toutes précautions sont prises à cet effet. Non seulement on enlève les détritus de la chaussée à part et avec soin, mais les moindres quantités qui peuvent être entraînées par l'eau pluviale sont décantées dans les *gullies* (bouches d'égout spéciales avec puisard) et extraites à bras d'homme en temps et lieu. Même les plaques des regards sont disposées pour s'opposer à l'introduction des débris provenant de la chaussée.

Les eaux de *pluie* sont reçues par la canalisation, mais seulement dans certaines conditions ; lorsqu'elles sont peu intenses, elles sont mêlées aux eaux souillées et sont avec elles refoulées aux champs d'épandage, tandis que les eaux des orages et des pluies exceptionnelles dépassant un certain volume, sont rejetées par la canalisation dans la rivière et les canaux qui traversent la ville, avant d'atteindre les puisards des usines de refoulement, et cela au moyen de déversoirs dont le mécanisme est un des caractères originaux de cette œuvre remarquable.

« En réalité, et *quoi qu'on en ait dit*, Berlin pratique non le *Tout à l'Egout* comme nous le comprenons en France, mais bien le principe de la *séparation* effective : 1° des *eaux nocives* usées dans les maisons ou souillées par le premier lavage des chaussées, *qui sont envoyées aux champs d'épandage* et 2° des *eaux* qui peuvent être considérées comme *assez peu nuisibles* pour que leur *déversement direct* dans les cours d'eau n'offre aucun inconvénient. »

Passons maintenant aux champs d'épandage où aboutissent les eaux des divers systèmes radiaux.

Berlin s'est proposé de réaliser l'*utilisation agricole complète* : aussi des surfaces consacrées à l'irrigation sont *considérables* et toutes les dispositions prises en conséquence. La ville de Berlin acquiert constamment de *nouvelles* et *vastes* surfaces de terrains. Tout dernièrement encore, en 1896, elle a fait l'acquisition d'une propriété rurale d'une valeur de 3 millions un quart de marks et d'une contenance de 1 800 à 2 000 hectares, ce qui portera à plus de 11 000 *hectares* la surface totale des champs d'épandage pour une population de 1 600 000 âmes. La ville de Paris devrait disposer, à proportion, d'une étendue de 18 000 hectares. Pendant l'année 1894-1895, les divers districts administratifs ont reçu les volumes d'eau suivants :

		Soit par hectare aménagé et par an
	mètres cubes	mètres cubes
Orsdorf . . .	10,722,484	12,075
Grossbeeren. .	21,510,736	14,025
Falkenberg . .	12,339,099	11,608
Malchow. . .	13,746,798	13,530
Blankenfeld. .	7,994,336	14,276
Volume total.	66,313,454	Moyenne. 13,103

La moyenne annuelle par hectare *effectivement* irrigué et par an, déduction faite des surfaces inutilisées, chemins, maisons, cours, bois, etc., s'est donc élevée à un peu plus de 13 000 mètres cubes ; mais la municipalité de Berlin cherche à réduire le volume d'eau distribué par hectare, et, à cet effet, elle continue activement les travaux d'aménagement. A Paris, c'est à raison de 40 000 mètres cubes par hectare de superficie *totale* et par an qu'est calculé l'épandage tel qu'il se fait à Achères et Gennevilliers, c'est-à-dire à une dose *effective* cinq fois plus forte qu'à Berlin.

Les arrosages sur les champs de Berlin sont loin de se faire journellement ; les intervalles d'irrigation varient de onze à cinquante-deux jours, et, d'une manière générale, tous les trente-quatre jours en moyenne.

Un autre fait à signaler, c'est l'adduction très rapide des eaux d'égout à l'état frais et presque sans fermentation. Nous avons vu, d'une part, que ces eaux mettent au plus six heures pour parvenir des habitations aux usines de refoulement ; d'autre part, leur transport depuis les usines jusqu'aux champs d'épandage se fait aussi en très peu de temps. La durée moyenne de ce trajet est environ :

Pour Orsdorf, de . . .	12	heures en moyenne
» Groosberen, de . .	10	»
» Falkenberg, de . .	5	»
» Malchow, de . . .	7	»

De telle sorte qu'en *vingt heures*, au maximum, tous les liquides de la cité sont enlevés et livrés à l'épuration. Peut-on demander en combien de jours, et même de *semaines* un échantillon de matière déversé au point le plus reculé de la canalisation parisienne parviendra à Achères ?

Voyons maintenant, après le côté technique, le côté économique.

Le développement du réseau de Berlin atteint 775 kilomètres. Le coût des travaux d'assainissement,

comprenant la canalisation, les stations élévatoires et les conduites de refoulement, n'a été que de 68 500 000 marcs, soit 85 655 000 francs.

La municipalité de Berlin a dépensé jusqu'au 1er avril 1895, pour l'acquisition de ses terrains d'épandage, une somme totale de 17 550 487 marks, soit 21 938 109 francs, ce qui fait ressortir le prix moyen de l'hectare à 2 370 francs. L'aménagement d'un hectare (terrassement, drainage, bâtiments et constructions diverses) revient à 1 956 francs en moyenne, de telle sorte que l'hectare *approprié* coûte moyennement 4 325 francs.

L'entretien annuel des canalisations coûte à Berlin 1 180 000 francs, soit par habitant 0 fr. 708.

D'autre part, les frais d'exploitation des champs d'épandage sont couverts par les recettes, ou à peu près; la charge incombant à la ville de Berlin pour l'épuration de ses eaux d'égout consiste donc uniquement ou à peu près, dans l'intérêt et l'amortissement des frais d'établissement des champs d'épandage, soit 1 fr. 14 par habitant.

La comparaison avec ce qui se passe à Paris n'est pas indiquée par M. Badois; elle me paraît d'ailleurs impossible. A Paris les dépenses de premier établissement sont encore en cours pour nombre d'années et il faut augmenter le bilan du Tout à l'Egout des millions qui seront consacrés à amener l'eau dont onfait l'effroyable gaspillage que l'on sait: à combien de centaines de millions tout cela s'élévera-t-il? personne ne le sait encore. Les frais d'entretien et d'exploitation ressortiront de leur côté à un taux très élevé, car chacun sait que la ville envisage le système comme devant lui fournir un sérieux bénéfice annuel, et s'arrange en conséquence.

M. Badois résume de la façon suivante les grandes lignes différencielles du système berlinois et du Tout à l'Egout parisien.

« Ces différences sont telles qu'on ne peut vraiment pas concevoir comment on a pu affirmer une similitude quelconque entre les modes d'assainissement des deux villes, si ce n'est parce que dans chacune d'elles il s'écoule des eaux sales dans des canaux souterrains et qu'il a été décidé de répandre ces eaux sur des sols cultivés avant de les rejeter à la rivière. »

A Berlin le programme se résume comme suit :

« 1° Séparer d'avec les eaux usées les débris solides et détritus de toute nature, non susceptibles de dilution et empêcher ces produits d'entrer dans les conduits, grands ou petits, réservés exclusivement à l'écoulement des liquides ».

Les dispositions nécessaires ont été prises aussi bien dans la rue que dans la maison.

« 2° Le système de canalisation a été combiné en vue de l'expulsion *très rapide*, en *conduits fermés de petit diamètre*, des eaux usées des habitations, sans grand contact avec l'air extérieur ; l'établissement des canalisations suffisantes pour recevoir les eaux du ciel ne fut fait qu'avec la pensée de séparer ces dernières du régime général, dès que l'intensité des pluies amènerait un volume d'eau supérieur à celui que les égouts devaient normalement recevoir et conduire aux usines de refoulement.

« 3° Toutes les dispositions sont prises à Berlin pour éviter l'infection soit des rues, soit des maisons, par l'atmosphère viciée des égouts.

« 4° Les ingénieurs de Berlin ont toujours été persuadés que l'expulsion immédiate, hors de la cité, des eaux contaminées est un des moyens les plus efficaces de salubrité pour une grande ville. Ils ont en conséquence tracé leur réseau d'égouts de manière à empêcher tout ralentissement dans l'écoulement; ils furent conduits, en raison aussi de la topographie locale, à multiplier les usines d'aspiration et de refoulement des eaux à évacuer...

« 5° Enfin les autorités communales n'ont jamais discuté le point de savoir si elles n'avaient que l'obligation stricte d'épurer les eaux impures ou si elles devaient utiliser au profit de la production agricole les éléments fertilisants qu'elles renferment.

Avec une sûreté de vue très remarquable il a été résolu, sans contestation, de procéder non à l'épuration stérile, mais à l'utilisation agricole la plus complète possible.

C'est ce qui explique les décisions prises au sujet des champs d'épandage : l'achat par la ville de très vastes propriétés et leur exploitation directe, donnant la certitude de tout pouvoir subordonner à la solution logique et rationnelle d'une œuvre d'hygiène et d'utilité publique. Il se trouve que cette notion si élevée des devoirs de l'Administration d'une grande cité et ce désintéressement absolu des questions secondaires d'ordre commercial ont abouti au résultat le plus économique. »

Dans l'œuvre de Berlin M. Badois ne regrette que l'admission des eaux de surface et des eaux pluviales dans la canalisation.

A Paris, des principes contraires à ceux de Berlin ont prévalu.

« 1° Les égouts *ouverts* ont eu pour destination primitive d'écouler les seules eaux de surface... ils vont recevoir toutes les eaux des maisons et les vidanges, et ils sont, en outre, le réceptacle des immondices et des détritus de la rue, que leur apportent les eaux d'arrosage par voie d'entraînement.

« 2° Ces égouts ont une longueur désespérante et les matières de toutes sortes les parcourent, poussées par des vannes mues à bras d'hommes. L'énorme masse des matières ainsi recueillies sur toute la surface de la cité arrive, *après plusieurs jours* de fermentation, à un seul exutoire qui trop souvent les déverse telles quelles en totalité ou en partie dans la Seine.

« 3° Les bouches grandement ouvertes des égouts mettent constamment l'air vicié de ceux-ci en relation directe avec l'atmosphère de la cité et des habitations.

« 4° Par l'application du Tout à l'Egout, les 5 ou 600 000 mètres cubes d'eau journellement charriés par le réseau des galeries, vont se trouver salis à plaisir, sans profit pour personne, puisque la valeur d'engrais des déjections humaines s'y diluera de telle manière qu'il serait vraiment illusoire de croire à son *utilisation sérieuse* sur les champs d'épandage qu'on leur destine.

« 5° D'ailleurs, au contraire de celle de Berlin, l'administration municipale de Paris n'a pas caché qu'elle ne se croit tenue qu'à l'épuration stricte des eaux d'égout et qu'elle se soucie assez peu de leur utilisation agricole... Le soin de cette opération est en quelque sorte abandonné à la Providence ; la ville de Paris n'a aucune action sur les cultivateurs qui, à leur gré, *prennent ou ne prennent pas* l'eau d'irrigation suivant le temps qu'il fait. Comment dans ces conditions assurer un service régulier et efficace d'épuration ?

A Berlin on a voulu faire *sérieusement* de l'épuration et de l'utilisation agricole avec les eaux d'égout et l'on a pris pour cela les mesures nécessaires. A Paris en est-il de même ? Les faits répondent non.

Passons maintenant à l'Angleterre.

Dans le court résumé que donne M. Badois des résultats de sa visite et de celle de ses collaborateurs en Angleterre, résumé qui précède de peu, espérons-le, la publication du compte-rendu complet, il s'exprime ainsi:

« Lorsqu'on étudie l'état actuel de la question de l'assainissement en Angleterre, on est très frappé de la tendance presque générale qui se manifeste de se contenter de rendre les eaux d'égout suffisamment claires et inodores pour pouvoir les rejeter dans les cours d'eau, sans chercher à en tirer parti, sauf dans une très faible mesure. C'est qu'en effet une loi est intervenue en 1876 contre la pollution des rivières ; des inspecteurs ont été désignés pour surveiller son application, et il suffit aux villes de faire reconnaître par ces commissaires que les eaux écoulées sont clarifiées et n'exhalent aucune odeur pour qu'elles soient en règle avec la loi.

« Dès lors, les cités qui, avant cette époque, avaient réussi à épurer leurs eaux par le procédé de l'épandage sur le sol ou par l'irrigation continuent cette pratique : telles les villes de Birmingham, Nottingham, Croydon, etc., mais il faut tout de suite observer que celles qui usent de l'épandage, comme les deux premières, ont réduit les doses d'arrosage à environ 10 000 mètres cubes par hectare et par an, et que Croydon, qui fait de l'irrigation et produit du *ray-grass* sur la plus grande partie de ses champs d'épuration, opère par ruissellement et donne deux ou trois arrosages successifs avec la même eau, qui devient assez épurée pour être admise en rivière.

« Quant aux villes grandes ou petites pour lesquelles l'utilisation agricole des eaux d'égout ou *sewages* a produit des *mécomptes* ou des *résultats douteux*, elles cherchent la solution dans des combinaisons diverses de traitement chimique et de décantation, pour séparer d'une part les boues dont on se débarrasse au mieux, et, d'autre part, les liquides plus ou moins clarifiés, dont on opère ensuite la filtration afin de pouvoir, sans encombre, les rejeter aux cours d'eau.»

Ce coup d'œil général sur la situation en Angleterre répond parfaitement à ce que nous avons appris nous-mêmes aux sources les plus autorisées. Le Tout à l'Egout, tel qu'on le conçoit et on le pratique à Paris, n'est nullement, comme on nous l'a tant de fois dit, le procédé de choix en Angleterre.

Nous ne voulons pas insister, nous proposant de reprendre un jour prochain la question dans son ensemble complet et de la présenter sous sa véritable face avec les faits à l'appui ; mais, puisque M. Badois a fait allusion aux villes qui ont trouvé déceptions et mécomptes dans l'épandage, pourquoi ne pas citer Chorley et Wigan (rapport de la commission municipale de Rouen) Burnley, Lincoln, Swinton, Chesterfield, Burton, Tyldesley, Wolverhampton, etc... La liste pourrait être facilement allongée.

Faut-il ajouter aussi que l'installation des villes où, comme à Birmingham, on combine l'épuration chimique avec l'irrigation sur le sol et où l'on envoie par conséquent aux fermes d'épandage que les eaux décantées et clarifiées ne peut se comparer en rien à celle de Paris ?

Le rapport de M. Badois se termine par le *Projet de délibération* suivant, qui en forme comme la conclusion naturelle :

« En résumé : nous avons l'honneur de soumettre à la IVe section du 3e Congrès de la propriété bâtie la proposition suivante sur la question posée :

« Le système du Tout à l'Egout, avec épandage, tel qu'il est pratiqué par la ville de Paris, doit-il être approuvé et maintenu ?

« Le Congrès :

« Considérant que ce système, tel qu'il est organisé à Paris, et malgré toute prétention contraire, ne donne satisfaction ni aux *règles de l'hygiène* ni aux *intérêts agricoles* ;

« Considérant que les égouts de Paris n'ont pas été établis et ne sont pas construits (ni comme *tracé*, ni comme *pente*, ni comme *étanchéité*), pour recevoir les matières de vidanges ; que ces matières ne se diluent pas dans l'eau et ne peuvent que former un véritable cloaque dans les collecteurs où la vitesse de transport est très réduite ;

« Considérant que l'alimentation en eau est insuffisante, que la surface des terrains d'épandage est de beaucoup inférieure à celle qui serait nécessaire pour l'épuration des eaux d'égout...

« Considérant que l'application du Tout à l'Egout constitue une charge écrasante pour la propriété bâtie, soit comme capital de premier établissement dans les immeubles, soit comme diminution du revenu actuel ;

« Considérant qu'il est démontré qu'on peut substituer à ce système, dans des conditions hygiéniques et économiques incomparablement plus favorables, celui d'une canalisation *close*, recueillant dans les habitations les eaux ménagères et les vidanges pour les expulser rapidement et les utiliser loin de la ville et des campagnes d'agrément ;

« Considérant que cela peut se faire sans nuire au fonctionnement actuel des égouts, qui demeureront chargés de l'évacuation des eaux pluviales et d'arrosage et des autres services pour lesquels ils ont été créés.»

Après en avoir délibéré le Congrès décide :

Qu'à la question posée : *Le Tout à l'Egout avec épandage, tel qu'il est pratiqué par la ville de Paris, doit-il être approuvé et maintenu ?* il faut répondre : Non.

NOUVELLE ANALYSE DE L'EAU

DU PUITS SAINT A LA MECQUE

Par **MM. Greshoff.**

(*R. Trad. Chim.*, Pays-Bas 1897, n° 5).

En 1896, le Musée Colonial de Harlem reçut de M. J. T. Cremer, alors Président du Conseil d'administration de ce musée, deux bouteilles contenant de l'eau de la source sainte à la Mecque ; elles avaient été rapportées par M. F. E. de Sturler, Consul des Pays-Bas à Djeddah. D'après la croyance des musulmans, cette eau, puisée dans la fontaine Zemzem près du sanctuaire de la Kaaba à la Mecque, est un remède incomparable contre toutes les maladies, et on la considère comme tel de près et de loin. Je ne voulus pas laisser passer l'occasion de déterminer encore une fois la composition de cette eau célèbre, dont la première analyse a été faite par M. *P. Van Romburgh*). Quoique la valeur de cette eau sainte ne puisse être fixée par les méthodes chimiques, et que la suggestion seule lui donne ses propriétés thérapeutiques tant vantées, la connaissance de la composition n'est pourtant pas sans intérêt.

L'eau se trouvait dans deux bouteilles vertes, d'une capacité de 0,9 litre chacune et fermées par des bouchons de cire. Elle était inodore et incolore, parfaitement limpide. Le dépôt insignifiant et granuleux montrait, en l'observant sous le microscope, des cristaux bien formés de carbonate de calcium. Par l'ébullition, elle se troublait ; en l'évaporant, une pellicule blanche cristalline se formait bientôt à la surface. L'examen qualitatif démontra la présence en grande quantité des acides sulfurique, chlorhydrique, carbonique, azotique, de potasse, de soude, de chaux et de magnésie, la silice était présente en moins grande quantité, et l'acide phosphorique en très petite quantité. L'ammoniaque, les azotites et les substances organiques étaient absentes.

L'analyse quantitative a fourni les nombres suivants pour les corps nommés, calculés sur un 1 litre d'eau. J'ajoute à ce tableau la composition de l'eau de Zemzem, trouvée par M. *Van Romburgh.*

	Van Romburgh	Greshoff (1896).
Résidu à 180° C.	(1886). 3,165 gr.	3,592 grammes
Poids spécifique de l'eau	1,0025 (à 18° C)	1,0026 (à 15° C)
Cl	0,556 grammes	0,663 grammes
SO^4	0,595 »	0,412 »
Az^2O^5	0,725 »	0,464 »
CO^2	0,317 »	0,486 »
SiO^2	0,047 »	0,052 »
CaO	0,412 »	0,515 »
MgO	0,152 »	0.157 »
Na^2O	0,578 »	0,916 »
K^2O	0,272 »	0,224 »
P^2O^5	Traces	Traces

Comme on le voit, la composition de l'eau ne s'est que peu modifiée dans le cours de dix années ; ceci rend encore plus invraisemblable, que l'analyse, publiée en 1881 par M. *Frankland* et qui diffère beaucoup des nôtres, se rapporte en réalité à l'eau de Zemzem.

M. *Van Romburgh*, se basant sur les renseignements de l'orientaliste bien connu, M. Snouck *Hurgronje*, a communiqué en 1886, tout ce qui se rapporte à l'histoire du puits Zemzem et à l'usage que l'on fait de son eau. Il a ajouté quelques observations auxquelles la composition remarquable de celle-ci donne lieu. Cet exposé est si complet, que je ne saurais rien y ajouter.

LES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

DES ÉMAUX DE GRAND FEU

Par **M. A. Bigot**, céramiste

(*Communication à la Société d'Encouragement*).

Il y a quatre ans, j'ai eu l'honneur de présenter à la Société d'Encouragement une série d'émaux de grand feu applicables aux grés et à la porcelaine dure. C'était le résultat d'une suite d'études scientifiques et artistiques entreprises avec la pensée de faire servir ces nouveaux matériaux à la décoration architecturale.

Depuis cette époque, je me suis particulièrement adonné aux résultats pratiques, à la reproduction industrielle de ces émaux et aux meilleurs moyens d'obtenir de bons rendements. C'est surtout ce dernier point qui fait l'objet de ma communication.

Les émaux de grand feu dont je me sers sont préparés à ma fabrique, ce qui me permet de leur donner une composition constante, les matériaux qui les constituent étant soumis au préalable à une analyse rigoureuse. Ils sont destinés à être chauffés à des températures variant de 1 250° à 1 400° ; ce sont là les températures réelles, déterminées avec le pyromètre thermo-électrique de M. Le Chatelier. On sait que la porcelaine dure de Sèvres cuit vers 1 375°, comme l'a démontré M. Vogt.

J'emploie ces émaux pour les pâtes céramiques que je viens de citer, parce qu'elles subissent au feu un commencement de vitrification et qu'elles acquièrent ainsi une dureté considérable qui leur permet de résister à tous les agents atmosphériques, pluie, gelée, humidité et permet d'en faire usage pour la décoration extérieure des monuments et des constructions. Quant à la dureté de mes émaux, elle est deux fois plus grande que celle de la pâte, ainsi qu'il résulte de mes mesures.

Je n'ai point cherché, dans ma fabrication de briques et de carreaux, à trouver des émaux à teinte plate et uniforme. J'ai voulu au contraire donner à chaque pièce de la variété en y disposant deux ou trois tons qui se fondent et s'harmonisent, comme le prouvent les échantillons que j'ai l'honneur de soumettre à la Société. Aucun d'eux ne ressemble exactement à son voisin et cependant il est impossible de ne pas voir immédiatement que ce sont des pièces décorées avec le même émail et formant un ensemble harmonieux dans sa variété. C'est là le côté artistique de ces objets. C'est là aussi la grande difficulté qu'il y a à reproduire ces tons et ces couleurs.

J'avais montré lors de ma première communication des émaux cristallisés en longues aiguilles soyeuses. Ces émaux se rencontrent dans certaines pièces rares du Japon fabriquées au XVIIe siècle. Je les ai retrouvés en même temps que la manufacture de porcelaine de Copenhague, et j'en ai développé la gamme en la complétant. Depuis cette époque, des émaux de ce genre ont été produits par la manufacture de Sèvres. Je suis le seul qui soit parvenu à rendre cette fabrication absolument industrielle, grâce à des rendements excellents.

Cette question des rendements est capitale. Ceux qui se sont occupés d'émaux de grand feu applicables aux grès et aux porcelaines dures (de ces émaux que l'on a désignés sous le terme de *flammés*, qui n'a par lui même aucune signification, mais qui sert à les distinguer des émaux à teinte plate) n'ont guère eu jusqu'à présent que des rendements de 30 % au maximum. C'est cette raison qui a découragé un grand nombre de céramistes et les a détournés de la fabrication des émaux de grand feu.

Les rendements dépendent de trois causes : 1° La qualité de la pâte céramique, qui ne doit pas fendre au feu ni se déformer trop. Sur ce dernier point, il est reconnu que toute pièce mise au feu subit une déformation plus ou moins prononcée suivant la nature de cette pièce et la façon dont elle a été fabriquée. Avec des soins, on peut arriver à éviter la rupture au feu, et dans mes fours je n'ai en moyenne que 1 pour mille de perte de ce genre.

2° La nature de l'émail, qui doit être ou brillant, ou mat, ou cristallisé, au gré du fabricant et qui ne doit présenter ni boursouflures, ni taches noires, etc.

3° La couleur, qui doit être celle que l'on veut obtenir.

Ces deux dernières conditions sont les plus difficiles à réaliser parce que les céramistes n'ont que fort peu de points de repère. J'y suis cependant parvenu en observant des règles bien précises. Parmi les milliers d'émaux divers que j'ai préparés, j'ai exclu d'une fabrication industrielle tous ceux dont l'aspect et la couleur changent facilement avec de légères modifications dans la nature des gaz du four. Par exemple, si je dois obtenir un vert préparé avec l'oxyde de cuivre, il faut que mon émail reste vert même si la flamme a été réductrice (on sait que cette dernière donne ordinairement des bleus ou des rouges avec l'oxyde de cuivre). Pour arriver à ce résultat, j'ai modifié la composition de mes émaux jusqu'à ce que j'aie rencontré une substance qui fixe le vert et qui donne toujours cette couleur, même si l'on a employé comme colorant l'oxyde rouge ou le cuivre métallique.

Je me suis astreint à une étude suivie de la nature des gaz chauds et de leur marche dans les fours. Je suis parvenu à leur donner une composition et une direction assez constantes pour les rendre à volonté réducteurs ou oxydants.

C'est donc par des moyens chimiques, comme la composition des émaux et des gaz du foyer, par des moyens physiques comme la couleur, la cristallisation des émaux et la marche de la flamme que je suis arrivé à obtenir les rendements dont je vais dire quelques mots.

Lorsqu'il s'agit de très grandes pièces, comme des plaques de foyer, les causes d'insuccès sont dues spécialement à la rupture ou à la déformation. Néanmoins, mes rendements sont de 90 %. J'emploie ces grandes plaques dont quelques-unes dépassent 1 mètre de longueur soit pour des cheminées, soit pour des frises.

Avec les émaux cristallisés, il faut surtout avoir grand soin d'obtenir la température voulue ; si l'on reste au-dessous, l'émail ne présente plus de longues aiguilles mais de tout petits cristaux qui donnent aux carreaux un aspect rugueux. Il est alors nécessaire, pour les ramener à la cristallisation voulue, de les chauffer de nouveau à leur point de cuisson. Les rendements sont alors parfaits.

Quant aux briques et aux petits carreaux recouverts de mes autres émaux, je n'ai point de déchet, pas même un pour cent.

En conséquence, je puis prendre 95 % comme le rendement moyen que j'obtiens dans une fabrication industrielle des briques et carreaux émaillés et cuits au grand feu.

Il résulte de là un fait important dans la pratique : je puis fabriquer au même prix que la faïence dite de grand feu, qui est en réalité simplement chauffée vers 1 000°.

J'ai donc mené à bonne fin la création d'un art industriel qui donne des effets nouveaux avec une matière d'une résistance à toute épreuve et qui est fort apprécié du public tant en France qu'à l'étranger.

SUR

L'INDUSTRIE DE L'INDIENNE A ROUEN

Parmi les nombreuses industries qui existent à Rouen, il en est une fort intéressante à étudier, non seulement quant à son importance, mais encore relativement aux progrès qu'elle fait tous les jours.

Sans faire l'historique complet de l'industrie de l'indienne dans notre région, il est cependant utile de passer rapidement en revue les améliorations réalisées dans l'outillage et aussi au point de vue commercial.

Au commencement de notre siècle, l'impression se faisait uniquement à la main à l'aide de planches grossières en bois ; vers 1834, nous voyons apparaître la Perrotine, machine fort ingénieuse, qui constituait un réel progrès dans les moyens de production. A peu près à la même époque, surgit l'invention de la machine à imprimer à une couleur avec des cylindres en cuivre gravés en creux, dont le principe existe encore dans les machines à imprimer construites aujourd'hui. Le besoin s'en faisant sentir par suite des demandes, on est arrivé, petit à petit, à faire des machines à deux, trois et quatre couleurs. Vers 1869, on a commencé à en construire à huit couleurs, puis un peu plus tard à douze et même il en existe quelques-unes à seize couleurs.

Il y a quelques années, on a construit des ma-

chines à huit couleurs imprimant le tissu des deux côtés à la fois.

Le reste du matériel, machines accessoires, servant aux préparations et au finissage, ont suivi la même marche et permettent d'arriver à une production importante, bien traitée et pouvant rivaliser avec les marchandises si estimées de Mulhouse.

Cette énumération des progrès accomplis dans le matériel de la fabrication de l'indienne ne serait pas intéressante, s'il n'était prouvé que les fabriques de Rouen possèdent tous les appareils les plus perfectionnés pour produire vite et à bon marché tous les genres réclamés par la consommation intérieure et par celle de nos colonies.

Il existe à Rouen quatorze fabriques qui produisent annuellement environ 860 000 pièces de 100 mètres.

Avant 1870, les imprimeurs de Rouen ne faisaient que des articles communs s'adressant à la grande consommation et à l'exportation ; par suite de la perte de l'Alsace, on a senti qu'il fallait faire un effort sérieux pour remplacer les articles de Mulhouse.

C'est à partir de ce moment que nous voyons les progrès se réaliser, progrès lents, il est vrai, mais qui deviennent plus sensibles d'année en année. C'est ainsi que maintenant on peut constater que certaines marques de Rouen peuvent rivaliser comme fini et cachet avec la marchandise de Mulhouse et la remplacent couramment dans la consommation.

A la suite de l'application des nouveaux tarifs douaniers, les imprimeurs de Rouen ont senti qu'ils avaient un devoir à remplir, celui de se mettre à même de fournir les marchandises demandées par nos colonies, après avoir réclamé à hauts cris la protection pour les produits de l'industrie nationale. Il est utile de dire ici que nos marchés coloniaux, à cause des droits de douane trop faibles, appartenaient jadis presque exclusivement à l'Angleterre.

La fabrique de Rouen, à la faveur du nouveau régime douanier, qui lui a créé de sérieux débouchés, fait maintenant tous les genres et est à même de répondre à tous les besoins. Ses principaux genres sont : les tissus de toutes sortes pour chemises, pour robes, pour ameublements, tissus de coton appelés *pilous*, mouchoirs imprimés, pagnes pour les indigènes, guinées, etc. Il se fait aussi des mouchoirs et des flanelles de laine imprimés et on commence à faire des impressions sur soie. Aujourd'hui, grâce aux sacrifices que certaines maisons se sont imposés, Rouen peut satisfaire à toutes les demandes de la France et de nos colonies ; d'ailleurs, l'Exposition Nationale et Coloniale de Rouen, en 1896, a été la preuve de ce que nous avançons et quiconque a vu les brillantes expositions des fabricants d'indiennes ne peut que tomber d'accord avec nous.

X... (*Bulletin de Rouen*).

*

BIBLIOGRAPHIE

Analyse et essais des matières agricoles, par A. Vivier, directeur de la Station agronomique de Seine-et-Marne. 1 vol. in-16 de 470 p. avec 88 fig. cartonné, 5 fr. Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille (près du boulevard Saint-Germain), à Paris.

La pratique agricole actuelle doit être guidée par la connaissance de la composition des plantes, des sols et des engrais, pour arriver à son but : produire le maximum, avec le moins de frais possible.

L'agriculteur doit prendre pour guide l'analyse chimique qui l'éclaire sur la composition du sol dont il dispose, sur celle des engrais qu'il emploie, sur les exigences des plantes qu'il cultive, sur la valeur alimentaire des fourrages dont il nourrit ses animaux, sur toutes les matières enfin qui concourent à la production végétale et animale.

Il était donc utile de réunir dans un ouvrage de format commode les méthodes qui s'appliquent à l'étude des produits agricoles : M. Vivier s'est surtout attaché en l'écrivant à donner un choix de méthodes précises, d'une application facile.

Dans la première partie, il indique les *méthodes générales de séparation et de dosage des éléments les plus importants*, que l'on a le plus souvent à doser *dans les engrais, dans les sols et dans les plantes*.

La deuxième partie est consacrée à l'*analyse des engrais* et des *amendements*. A propos des *engrais commerciaux*, l'auteur étudie les exigences des plantes, les engrais azotés, phosphatés, potassiques, ainsi que les conditions de leur emploi dans les différents sols et pour les différentes cultures.

La troisième partie comprend l'*analyse du sol* et celle des *roches*. A la suite des méthodes d'analyse des terres préconisées par le Comité consultatif des stations agronomiques, M. Vivier indique les principes essentiels de l'interprétation des résultats des analyses de terres en vue du choix des engrais et des amendements convenables.

La quatrième partie est relative à l'*analyse des eaux*.

Pour l'analyse des matières végétales et animales, M. Vivier a réuni dans la cinquième partie les méthodes générales applicables à ces matières : *dosage de l'eau, dosage et analyse des cendres, dosage des sucres*, de l'*amidon*, de la *cellulose*, du *tannin*, etc.

Dans la sixième partie, il indique l'*application de ces méthodes aux cas particuliers, fourrages, matières premières végétales des industries agricoles, produits et sous-produits de ces industries, produits animaux*.

M. Vivier a mis à contribution les travaux de MM. Grandeau, Muntz, Schlœsing, Berthelot, Aimé Girard, Joulie, Lindet, Fleurent, Garola, Aubin, Lasne, etc. Cet ouvrage, fruit de vingt années de pratique, à la tête de la station agronomique de Seine-et-Marne, contribuera à répandre la connaissance si utile des méthodes d'analyse chimique appliquée à l'agriculture.

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur, *description des procédés suivis pour l'échantillonnage et l'analyse chimique des combustibles, des gaz, des matériaux réfractaires, des eaux industrielles, des minerais, métaux, alliages, laitiers, scories, produits métallurgiques divers*, etc., par Louis Campredon, Chimiste Métallurgiste, Essayeur du commerce, Directeur du Laboratoire métallurgique et industriel de Saint-Nazaire, ancien chef des Laboratoires des Forges de Fourchambault et Imphy, des Aciéries, Hauts-Fourneaux et Forges de Trignac. Préface de M. P. Mahler, ingénieur civil des mines. Un volume grand in-8, avec de nombreuses figures dans le texte. — Relié 30 fr. Baudry et Cie, Editeurs, 15, rue des Saints-Pères, Paris. — 212 rue de la Régence, Liège.—Voici comment M. P. Mahler présente cet ouvrage au public.

Ce volume a été écrit spécialement pour les métallurgistes que les auteurs de manuels avaient, jusqu'à présent, en France, un peu oubliés.

Sans doute, les aide-mémoire ne manquent pas ; mais ils sont forcément incomplets.

Je connais aussi des guides de l'essayeur et des traités de docimasie estimables. En réalité, les premiers se bornent à la reproduction de livres publiés à l'étranger depuis longtemps et par conséquent mal au courant du progrès. Les traités de docimasie, d'autre part, rendent de grands services ; mais il n'en est pas moins vrai que ces encyclopédies volumineuses sont plus souvent dans la bibliothèque que sur la table du laboratoire.

Le livre de M. Campredon est plus maniable. Il contient cependant tous les détails nécessaires pour guider les chimistes d'usine dans le choix des méthodes de dosage et dans l'exécution de la plupart des analyses qu'ils peuvent avoir à exécuter. L'auteur a su faire un manuel réellement pratique.

Les titres des premiers chapitres en sont la meilleure preuve. M. Campredon y présente des questions que les traités de chimie industrielle laissent trop souvent dans l'obscurité, malgré leur grande importance : le prélèvement et la préparation des échantillons, l'essai des combustibles et des gaz, l'examen des produits finis, produits réfractaires et des eaux industrielles.

L'auteur donne ensuite un chapitre à chacun des métaux et aux alliages. Le plan des chapitres est à peu près uniforme. On y trouve successivement les caractères distinctifs du métal en question, les principes de sa préparation, l'essai et l'analyse complète de ses minerais et des résultats de sa métallurgie tels que produits intermédiaires (mattes, speiss), produits accessoires (scories, laitiers).

On a réservé une large part au fer et aux nombreux essais chimiques qui intéressent les forgerons. En écrivant ce chapitre, l'auteur a surtout consulté l'expérience qu'il a acquise durant un long séjour dans les laboratoires d'usines. Il a donc su indiquer et préciser les méthodes de dosage rapides et exactes qui servent à suivre et à contrôler les opérations sidérurgiques. Sur ce point le lecteur trouvera dans le livre de M. Campredon une quantité de détails qu'il chercherait vainement ailleurs.

Pour les petits métaux, l'auteur a mis à profit les conseils de chimistes habiles, travaillant comme lui dans les laboratoires industriels ; et, cette partie du manuel est traitée d'une façon aussi satisfaisante que celle qui est consacrée au fer.

J'ajoute que M. Campredon a pris pour guide les ouvrages classiques de A. Carnot, de Ledebur, d'Arnold, de Blaid, du baron Hans Jüptner, de Koninck, etc., se gardant ainsi contre les erreurs qui se glissent si facilement dans un manuel.

Les dernières pages du livre réunissent des tables d'un usage courant dans les laboratoires et un appendice. Cet appendice donne des renseignements sur des études récentes de points intéressants de la chimie métallurgique.

Telles sont les grandes lignes du *Guide pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur*.

Les chimistes d'usines consulteront souvent le *Guide pratique*, prouvant ainsi à l'auteur qu'il a atteint son but, qui est de les aider dans leurs travaux en leur épargnant bien des recherches et bien des tâtonnements.

Deuxième congrès international de chimie appliquée de 1896. Comptes-rendus par M. F. Dupont, secrétaire-général, 5 volumes. Les 4 premiers volumes de 7 fr. 50, le 5e de 5 fr. Prix des 5 volumes ensemble, 22 fr. 50.

Ce congrès, qui a été organisé comme on se le rappelle par M. Lindet, s'est réuni à Paris du 27 juillet au 5 août 1896. M. F. Dupont a assumé la tâche de réunir et revoir les communications, dont quelques-unes très intéressantes, qui ont été faites dans ce congrès.

Le tome I renferme les mémoires et les discussions sur l'industrie du sucre, de l'alcool et des fermentations.

Le tome II est consacré aux industries agricoles, à la chimie agricole.

Le tome III aux industries chimiques, à la photographie, à la métallurgie, aux mines et explosifs.

Le tome IV contient des communications sur la pharmacie, l'hygiène, l'alimentation, l'électrochimie, l'électrométallurgie, les eaux résiduaires.

Le tome V contient la liste des membres, des comptes-rendus des séances plénières, des excursions des cartes, etc...

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

La lèpre ; par le Prof. PETERSEN.

Blessure rare du cœur ; guérison ; par S. PRIOR.

Ulcère de l'estomac traité par l'opération ; par ANDERSON.

Spina bifida ; et encéphalocèle ; résultats des cas opérés à ln clinique de Prague ; par le Prof. BAYER.

Urologie :

Sur l'ammoniaque urinaire ; son dosage et sa proportion dans l'urine ; son influence sur le dosage de l'urée ; par SONNIÉ MORET.

Hématologie :

EPIPHANOFF : Applications cliniques de la réaction de Widal. — SÉMENOFF et OUSKOFF : Globules blancs de la rate.

Pathologie nerveuse :

DAGUILAÏSKY : Un cas de stase de la papille avec rétablissement de la vue. — POPOFF : Ambyopie tabagique. — POSTOWSKY : Psychoses syphilitiques.

Gynécologie :

SLIVANSKY : Modifications du tissu utérin pendant la période post-puerpérale. — POROSCHINE : Etiologie des ruptures utérines pendant la grossesse et l'accouchement.

Thérapeutique :

HANS NORDT : Le créosotal dans la tuberculose.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr PÉRAIRE.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 52
Recherches sur les quantités de matières fertilisantes nécessaires à la culture intensive de la pomme de terre, par M. Aimé GIRARD (*Suite*) 53
Importation des produits chimiques en France 53
Exportation des produits chimiques français 53
Importation des teintures préparées et des couleurs en France 54
Exportation des teintures préparées et des couleurs françaises 54
Importation des teintures et tannins en France 55
Exportation française des teintures et tannins 55
Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France . . . 56
Exportation française des huiles, gommes résines, espèces médicinales 56
Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., en France 57
Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc. 57
Importation des sucres bruts, raffinés et des mélasses en France 58
Exportation française des sucres bruts et raffinés 58
Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France . 58
Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal 58
Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France . 59
Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie 59
La culture du coton en Perse 59
Dosage de l'alcool, par M. LEGROS 60
Bibliographie 62
Annonces 59-62

RECHERCHES SUR LES QUANTITÉS DE

MATIÈRES FERTILISANTES

NÉCESSAIRES A LA CULTURE INTENSIVE DE LA POMME DE TERRE

Par **M. Aimé Girard**

(*Suite*) (1)

Ces poids de tiges et de feuilles sont beaucoup plus considérables qu'on ne l'avait cru jusqu'ici ; en outre, ils sont très différents d'une variété à l'autre ; c'est ainsi, par exemple, qu'on voit le poids des feuilles et des tiges de la Gelbe rose inférieur d'un bon tiers au poids des feuilles et des tiges de la Richter's Imperator.

Pour établir, cependant, le compte des quantités de matières fertilisantes empruntées au sol par ces huit variétés, il ne m'a pas semblé prudent de prendre, comme point de comparaison, les poids de feuilles et de tiges vertes qui viennent d'être déterminés pour chacune d'elles ; des conditions météorologiques spéciales à chaque campagne, en effet, peuvent déterminer dans l'état d'hydratation des unes et des autres des différences notables, et c'est sur le poids des feuilles et des tiges séchées à 100° qu'il convient de faire reposer la détermination des quantités d'azote, d'acide phosphorique et de potasse absorbées par les touffes de la pomme de terre.

Si, d'ailleurs, on attribue aux feuilles et aux tiges vertes l'état d'hydratation moyen ci-dessus indiqué, on retombe, pour le poids du produit sec, sur des chiffres sensiblement égaux à ceux qu'a fournis en 1894 la pesée directe des feuilles et des tiges qui, après avoir été récoltées au jour le jour sur les touffes qui commençaient à faner, ont été ensuite séchées à 100°.

On est ainsi conduit à considérer les touffes des huit variétés mises en expérience comme formées d'une quantité de feuilles et de tiges qui, après dessiccation à 100°, représentent les poids suivants au poquet et à l'hectare :

	Par poquet		A l'hectare	
	feuilles	tiges	feuilles	tiges
	grammes	grammes	kil.	kil.
Richter's Imperator	64	70	2112	2310
Géante bleue	65	55	2145	1815
Red Skinned	47	46	1551	1518
Idaho	50	39	1650	1287
Institut de Beauvais	58	42	1914	1386
Charolaise	46	35	1518	1155
Chardon	47	26 (2)	1551	858(2)
Gelbe rose	53	42	1749	1386

C'est sur les feuilles et sur les tiges récoltées comme je l'ai précédemment indiqué, au fur et à mesure de leur dépérissement et après les avoir, ainsi qu'il vient d'être dit séchées à 100°, que j'ai fait porter l'analyse.

J'ai ainsi obtenu par kilogramme de feuilles séchées à 100° et pour chacune des huit variétés étudiées les poids suivants d'azote, d'acide phosphorique et de potasse :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	grammes	grammes	grammes
Richter's Imperator	33,13	5,24	37,17
Géante bleue	31,26	5,78	39,67
Red Skinned	25,20	4,91	39,30
Idaho	34,53	4,91	44,14
Institut de Beauvais	34,06	5,13	33,91
Charolaise	29,86	4,55	30,05
Chardon	36,40	5,14	50,85
Gelbe rose	27,06	5,37	35,99

Appliquées aux poids de feuilles sèches développées à l'hectare, ces teneurs correspondent à une consommation de :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Richter's Imperator	70,02	11,06	78,10
Géante bleue	67,05	12,40	85,09
Red Skinned	39,08	7,67	60,95
Idaho	56,97	8,10	72,83
Institut de Beauvais	65,19	9,82	64,90
Charolaise	45,32	6,90	45,61
Chardon	56,45	7,97	78,86
Gelbe rose	47,32	9,39	62,94

L'analyse des tiges a, dans les mêmes conditions, donné, par kilogramme de tiges séchées à 100°, les nombres ci-dessous :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	grammes	grammes	grammes
Richter's Imperator	13,10	1,54	42,94
Géante bleue	18,55	2,94	57,15
Red Skinned	19,95	2,30	54,54
Idaho	18,90	2,66	53,84
Institut de Beauvais	17,85	2,10	64,73
Charolaise	18,20	2,20	60,19
Chardon	24,15	2,58	68,46
Gelbe rose	19,25	2,58	47,70

Appliqués aux poids de tiges sèches développées à l'hectare, ces poids correspondent à une consommation moyenne de :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Richter's Imperator	30,26	3,55	99,19
Géante bleue	33,66	5,33	103,72
Red Skinned	30,28	3,49	82,79
Idaho	24,32	3,42	69,29
Institut de Beauvais	24,74	2,91	89,71
Charolaise	21,02	2,54	69,52
Chardon	20,72	2,21	58,74
Gelbe rose	26,68	3,57	66,11

(1) Voir *Mercure Scientifique*, Mars 1898.

(2) C'est à la grande hydratation des tiges de la variété Chardon qu'est due la faiblesse de ce chiffre.

A l'aide des données qui précèdent on peut alors établir le compte exact des quantités de matières fertilisantes qui, pour les huit variétés soumises à l'étude, correspondent aux récoltes maxima ; ce compte est fourni par la somme des quantités d'azote, d'acide phosphorique et de potasse constatées à l'analyse dans les poids maxima également de tubercules, de feuilles et de tiges produits sur un hectare ; on trouve ainsi :

Poids d'azote, d'acide phosphorique et de potasse enlevés à l'hectare par les récoltes maxima de tubercules de feuilles et de tiges.

		Tubercules	Feuilles	Tiges	Total
		kilogr.	kilogr.	kilogr.	kil.
Richter's Imperator.	Azote	112,30	70,00	30,26	212
	Acide phosphorique	27,87	11,06	3,55	42
	Potasse	183,80	78,50	99,19	361
Géante bleue.	Azote	106,90	67,05	33,66	208
	Acide phosphorique	26,59	12,40	5,33	44
	Potasse	204,00	85,09	103,72	393
Red Skinned.	Azote	114,00	39,08	30,28	183
	Acide phosphorique	21,72	7,61	3,49	33
	Potasse	195,50	60,95	82,79	339
Gelbe rose	Azote	118,50	56,97	24,32	200
	Acide phosphorique	27,72	8,10	3,42	39
	Potasse	194,90	72,83	69,29	337
Institut de Beauvais.	Azote	95,80	65,19	24,74	186
	Acide phosphorique	19,57	9,82	2,91	32
	Potasse	147,50	64,90	89,71	302
Charolaise	Azote	109,80	45,32	21,02	176
	Acide phosphorique	21,26	6,90	2,54	31
	Potasse	165,30	45,61	69,52	280
Chardon	Azote	107,10	56,45	20,72	184
	Acide phosphorique	34,19	7,97	2,21	44
	Potasse	202,60	78,86	58,74	340
Idaho	Azote	122,00	47,32	26,68	196
	Acide phosphorique	23,63	9,39	3,57	37
	Potasse	173,20	62,94	66,11	302

De l'examen des chiffres inscrits au tableau qui précède résulte aussitôt cette conséquence que la présence dans le sol d'une quantité considérable de matières fertilisantes est indispensable au succès de la culture intensive de la pomme de terre.

Les exigences de la plante, cependant, n'ont rien d'incompatible avec les coutumes de la culture perfectionnée d'aujourd'hui, et c'est sur l'emploi d'engrais naturels ou complémentaires renfermant les quantités d'azote, d'acide phosphorique et de potasse constatées par les analyses ci-dessus que mes plus habiles collaborateurs ont, depuis dix ans, basé leurs opérations.

La plupart de ceux auxquels les rendements de 30,000 et 35,000 kilos de tubercules riches sont familiers apportent à l'hectare environ :

35,000 kilos de fumier.
200 — de nitrate de soude.
400 — de superphosphate riche.
300 — de sulfate de potasse.

ou l'équivalent en autres produits.

Or, si l'on admet que les fumiers d'exploitations bien tenues comme celles sur lesquelles ces cultures ont lieu sont riches à 0,5 °/₀ d'azote, 0,25 °/₀ d'acide phosphorique et 0,7 °/₀ de potasse, on trouve que l'emploi des quantités d'engrais ci-dessus indiquées correspond aux apports suivants :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Par le fumier	175	87,5	245
Par le nitrate	32	»	»
Par le superphosphate	»	60	»
Par le sulfate de potasse	»	»	108
Total	207	147,5	353

Pour mes cultures personnelles, à Joinville-le-Pont, sur le terrain graveleux et pauvre de la ferme de la Faisanderie, j'ai généralement employé comme fumure :

25,000 kilos de fumier de mouton.
250 — de nitrate de soude.
400 — de superphosphate riche.
200 — de sulfate de potasse.

Le fumier de la bergerie de Joinville, où, pendant l'hiver, les moutons sont nourris de luzerne sèche et de betteraves, renferme, d'ailleurs, 0,65 °/₀ d'azote, 0,30 °/₀ d'acide phosphorique et 1,50 °/₀ de potasse, de telle sorte qu'à l'emploi des engrais ci-dessus correspond à l'hectare un apport de :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Par le fumier	162,5	75	375
Par le nitrate	40	»	»
Par le superphosphate	»	60	»
Par le sulfate de potasse	»	»	72
Total	202,5	135	447

Si l'on compare alors ces divers apports aux quantités moyennes de matières fertilisantes absorbées par les récoltes maxima, quantités moyennes qui, d'après le tableau précédent, s'élèvent aux chiffres suivants :

Azote . . . . 193 kilos par hectare.
Acide phosphorique . . 38 —
Potasse . . . . 332 —

On reconnaît que ces apports suffisent aux exigences des plus belles récoltes et, pour l'acide phosphorique particulièrement, les dépassent de beaucoup.

L'achat de quantités d'engrais aussi considérables viendrait, cependant, grever la culture de frais élevés et diminuer dans une mesure importante les bénéfices si l'exportation en devait être totale.

Il n'en est rien, heureusement, et si le travail est bien conduit, la culture doit récupérer la moitié environ de ces engrais.

(*A suivre*).

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. Francs.
Brome	48.200	38.841	216 900
Bromures	18.300	13.059	86 925
Iode brut ou raffiné	5.700	7.056	176.700
Iodures et iodoforme	300	88	9.600
Phosphore blanc	600	69	3.000
Acides acétique	342.000	664.492	116.280
arsénieux	419.100	535.489	247.005
borique	520.900	513.065	281.286
chlorhydrique	2.119.200	2.468.396	84.768
citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.831.200	1 363.961	933.912
citrique cristallisé	1.500	277	4.500
gallique cristallisé	2.700	2.722	9.990
nitrique	774.000	684.337	162.540
oléique	1.602.900	1.298.747	544.986
oxalique	767.200	600.298	575.400
stéarique	397.000	272.439	297.750
sulfurique	3.146.700	3.994.607	125 868
tannique	177.500	220.119	177.500
tartrique	55 600	17.604	140.112
Extrait de châtaignier, etc.	2.476.700	2.471.150	421.039
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	90.700	81.253	244.890
de cobalt pur	8.600	4.812	206.400
de cuivre	28.200	21.547	29.046
d'étain	188.100	108.105	500.346
de fer	1.125.700	896.840	157.598
de plomb	2.671.200	1.984.126	854.784
d'urane	4.800	3.604	146.880
de zinc	1.113.900	937.930	523.533
Bioxyde de barium	255.000	305.882	255.000
Ammoniaque (alcali volatil)	113.400	149.492	21.546
Potasse et **Carbonate** de potasse	1.768.700	1.526.223	794.915
Cendres végétales vives ou lessivées	27.900	26.989	837
Salin de betteraves	3.066.300	1.172.081	459.945
Soude caustique	1.378.500	1.109.249	317.055
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	1.000	4.646	60
raffinée. Sel de soude	176.000	159.104	15.840
raffinée. Cristaux de soude	138.800	29.930	5.552
Natron	25.600	29.292	768
Bicarbonate de soude	1.434.800	1.158.390	301.308
Sels de soude non dénommés	389.400	479.965	35 046
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou autres que blancs	271 300	169.139	406.950
raffinés blancs	1.700	2.773	4 250
Sels ammoniacaux bruts	27 208.400	14.984.471	6.257.932
raffinés	255.600	271.345	255.600
Sels d'étain	4.900	7.606	5.831
Acétate de plomb	91.500	71.098	44 635
Alcool méthylique	412.100	251.980	259.623
Alumine anhydre	424.300	256.897	212.150
Alun d'ammoniaque ou de potasse	53.600	40.647	6.968
Alunite calcinée ou moulue	—	5	—
Hydrate d'alumine	92.500	57.253	27.750
Borax mi-raffiné ou raffiné	263.600	255.056	118.620
Borate de chaux	5.164.800	2.569.149	1.032.960
Carbonates de magnésie	136.000	97.301	81.600
de plomb	1.328.600	891.619	478.296
Chlorures de chaux	1.173.400	2.032.903	308.412
de potassium	11.624.700	11.498.977	1.859.952
Chromates de plomb	36.700	31.575	36.700
de potasse et de soude	2.851.900	2.838.302	1.910.773
Éther acétique et sulfurique	800	2.275	800
Chloroforme	700	651	700
Collodion	1.500	2.488	1.500
Glycérine	391.500	515.818	422.820

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1897 kilog.	1896. kilog.	1897. Francs.
Brome	300	—	945
Bromures	3.500	3.187	11.620
Iode brut ou raffiné	400	532	9.920
Iodures et iodoformes	6.800	8.305	174.080
Phosphore blanc	189.700	236.927	696.199
Phosphore rouge	39 800	18.323	304.470
Acides acétique	173·500	202.881	72.870
arsénieux	18 500	6.399	10.175
borique	136.400	92.592	85.932
chlorhydrique	1.114.000	1.258.219	55.700
citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	68.900	50.105	35.139
citrique cristallisé	83.300	74.044	224.910
gallique cristallisé	14 300	14.364	50.050
nitrique	702.700	493.655	147 567
oléique	7.238.000	4.124 005	2.460.920
oxalique	87.000	9.489	62.640
stéarique	1.273 400	1.304.960	955.050
sulfurique	3.689.400	2.943.945	184.470
tannique ou tanin	19.000	27.444	37.240
tartrique	769.200	552.450	2.007.612
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	22.974.000	23.064.886	3.905.580
Oxydes de colbat safre, smalt et azur	5.800	843	15.660
de colbat pur	8.400	4.009	181.440
de cuivre	10 000	15.901	11.200
de fer	85.500	170.273	11.970
de plomb	988.500	1.177.024	316.320
de zinc	1.363.000	979.129	708.760
Bioxyde de barium	43.900	31.930	41.266
Ammoniaque (alcali volatil)	298.300	139.803	56.677
Magnésie calcinée	70.600	56.396	98.840
Potasse et **Carbonate** de potasse Angleterre	4.892.200	5.515.960	
Belgique	8.871 700	9.833.198	
Autres pays	601.500	736.027	
Totaux	14.365.400	16.085.185	5.171.544
Cendres végétales vives ou lessivées	127.700	46.604	3.831
Salin de betterave	—	8.960	—
Soude caustique	5.006 200	4.724.982	1.251.550
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) brute	1.794.000	1.304.919	107.640
raffinée. Sel de soude	24.801.900	26.230.425	2.232.171
raffinée. Cristaux de soude	5.715.900	5.061.931	285.795
Natron	21.400	44.804	856
Bicarbonate de soude	77.800	81.627	16.338
Sels de soude non dénommés	3.337.300	5.540.728	300.357
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	1.365.969	1.118.814	2.048.954
raffinés blancs	385.752	313.999	964.380
Sels ammoniacaux bruts	2.728.300	5.409.482	654.792
raffinés	41.700	29.398	41.700
Sels de cobalt	34.200	18.782	769 500
d'argent	6.600	5.510	415.800
d'étain	51.900	91.090	63.837
Acétates de cuivre brut	248.300	274.241	223.470
de cuivre raffiné, en poudre	191.800	139.497	224 406
de cuivre cristallisé	104.400	117.186	178.524
de fer (Voir Pyrolignites.)			
de plomb	297.300	269.905	145.677
de soude	621.000	1.093.301	155.250
Acool méthylique	412.200	93.520	230.832
Alumine anhydre	1.000	144	420
Alun d'ammoniaque ou de potasse	182.500	165.302	25.550

Importation (Suite).

Marchandises et provenances.	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Nitrates de potasse	1.309.600	2.614.365	550.032
Nitrates de soude, Chili	199.844.700	212.344.121	
Nitrates de soude, Autres pays	2.828.200	2.547.780	
Totaux	202.672.900	212.891.901	42.561.309
Oxalate de potasse	141.200	71.236	141.200
Silicate de soude ou de potasse	289 200	204.095	28.920
Sulfates d'alumine	1.679.300	1.510 042	151.137
de cuivre	30.129.800	33.802 822	11.750.622
de fer	1.353.200	3.085.928	67.660
de magnésie calciné	1.317.300	996.898	118.557
de potasse	2.887.300	2.409.200	664.079
de soude	167.300	158.555	6.692
Sulfate et autres sels de quinine	—	150	—
Sulfite et bisulfites de soude	55.200	40.143	6.624
Hyposulfite de soude	37.900	44.402	10.2[illegible]3
Sulfure de mercure en pierres	400	—	2 800
Sulfure de mercure pulvérisé	24.300	25.040	145 800
Tartrates de potasse, Lie de vin	6 847.800	6.760.353	1.506.516
Tartre brut	1.282 000	1.329.427	1.794 800
Cristaux de tartre	188.400	180.619	278.832
Crème de tartre	175.800	96.532	300.618
Prussiate de potasse	38 400	87.825	141.440
Superphosphates de chaux	119 890.000	123.602.240	7.173.400
Engrais chimiques	79 933.200	62.000.198	7.993.320
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	25.313.000	28.471.362	2.531.300
Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.391.600	1.430.875	6.123.040
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	55.700	63.187	334.200
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Kil.	53.100	49.137	1.287.144
Fr.	837.900	705.137	837.900
autres, Id.	600	4.428	45.114
Fr.	4.420.800	4.293.678	4.420.800

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Cochenille	299.800	323.478	974.350
Kermès animal	1.000	1.300	2.000
Indigo. Indes anglaises	715.000	1.137.940	
Autres pays	370.700	453.379	
Totaux	1.085.700	1.591.319	10.857.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	—	6	—
Cachou en masse	2.976.600	6.201.074	1.339.470
Rocou préparé	215.400	244.288	137.856
Orseille préparée, humide en pâte	16.100	14.276	8.372
sèche (Cudbéard ou extraits)	670	469	1.072
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	2.900	10.014	3.944
Autres	131.000	130.906	157.200
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	100	34	275
Alizarine artificielle	187.900	249.632	563.700
Autres	1.026.900	914.688	6.418.125
Outremer	192.000	176.532	230.400
Bleu de Prusse	50.600	47.277	151.800

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Alunite calcinée ou moulue	1.700	—	102
Borax. brut	203.700	304.544	91.665
mi-raffiné ou raffiné	248.800	87.200	111.960
Borate de chaux	138.700	38 807	27.740
Carbonates de magnésie	11.900	7.262	8.092
de plomb	2.250.700	2.156.939	810.252
Chlorates de potasse	874.800	639.758	962 280
de soude, de baryte et autres	586.500	727.653	997.050
Chlorures de chaux	13.049.300	10.840.876	2 609.860
de magnésium	24 600	50.250	1.476
de potassium	176.000	280.912	28.160
Chromates de plomb	350.100	115.998	350.100
de potasse et de soude	15.400	8.598	11 088
Éther acétique et sulfurique	30.700	43.248	52.190
Chloroforme	2.900	2.034	8.613
Collodion	2 300	1 932	3.910
Glycérine	6.547.400	5.492.820	7.660.458
Kermès minéral	164.000	130.611	278.800
Nitrates de potasse	468.800	472.857	201.584
de soude	4.544.300	3.745.100	954.303
Oxalate de potasse	6.100	2 670	6.100
Pyrolignite de fer	1.049.500	1.200.150	52.475
de plomb	211.800	33.413	99.546
de chaux	103 300	86.160	14.462
Silicates de soude ou de potasse	297.600	323.582	32.736
Sulfates d'alumine	5.800	17.768	522
de cuivre	1.178 800	1 390.742	483 308
de fer	1.509.200	1.748.112	75.460
de magnésie calcinée	323.800	189.448	29.142
de potasse	321.700	227.373	70.774
de soude	19.582.800	18.977.187	979.140
de zinc	28.400	107.103	3 976
Sulfate et autres sels de quinine	24.900	15.218	1.045.800
Hyposulfite de soude	15.500	19.031	4.805
Sulfure de mercure pulvérisé	6.300	2 499	35 532
Tartrates de soude, Lie de vin	829.700	786.612	182.534
Tartre brut	4 389.700	2.927.098	5.926.095
Cristaux de tartre	22.000	3.255	33.660
Crème de tartre, Angleterre	1.965 500	1.874.384	
Crème de tartre, Autres pays	1.056.100	857.384	
Totaux	3.021.600	2.731.934	5 166.936
Autres	6.600	2.639	17.820
Prussiate de potasse	248.500	89.769	397.600
Superphosphate de chaux	55.061.500	43.432.623	3.854.305
Engrais chimiques	99.252.500	41.207.925	9.925.250
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	1.445.900	1.361.268	676.032
Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	165.400	161.331	211.712
Celluloïd brut	79.000	53.180	568.800
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	23.000	13.124	774.180
autres	5.966.100	4.155.995	3.042.711

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Cochenille	257.000	263.832	835.250
Kermès animal	800	1.233	1.600
Indigo	338.900	329.114	2 880.650

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Carmins communs	5.400	2.189	27 000
Carmins fins	56	98	2.240
Vernis. à l'alcool	17.600	23.219	44 000
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.008.200	996.248	1.512.300
Encre à dessiner en tablettes	2.500	1.197	25.000
Encre à écrire ou à imprimer	44.300	70.098	88.600
Noir d'imprimeur en taille-douce	8.000	7.234	12.800
Noir d'Espagne et de fumée	962.700	741.251	317.691
Noir minéral naturel	114.500	141.760	16.030
Crayons simples en pierres	97.300	74.279	87.570
Crayons composés à gaine de bois	121.800	121.125	365.400
Mines pour crayons (noires et de couleur)	17.100	1.225	17.100
Charbons préparés pour éclairage électrique	49.400	32.921	98.800
Ocres broyées ou autrement préparées	523.700	464.024	31.422
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	250.300	238.765	45.054
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	33.400	20.341	34 068
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	80.200	66.246	27.268
Talc pulvérisé	3.280.500	2.864.674	164.025
Couleurs broyées à l'huile	79.400	88.620	64.314
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	97.000	131.747	64.990
Couleurs non dénommées Kil.	97.200	104.503	972 000
Couleurs non dénommées Fr.	349.000	340.228	349.000

IMPORTATION DES TEINTURES

ET TANNINS

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	254.800	221.281	124.852
Curcuma en racine	155.600	379.718	35.788
Curcuma en poudre	2.300	4.206	575
Quercitron	834.500	1.144.830	104.485
Lichens tinctoriaux	296.500	138.143	127.495
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	511.100	493.538	
Algérie	6.114.200	4.371.521	
Autres pays	839.600	1.774 575	
Totaux	7.464.900	6.639.634	746 490
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. Italie	7.592.800	7.980.611	
Autres pays	814.300	1.275.045	
Totaux	8.407.100	9.255.656	1.933.633
moulus Italie	3.818.900	3.532.650	
Autres pays	104.100	106.419	
Totaux	3.923.000	3.639.069	941.520
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues. Turquie	1 675.200	1.791.082	
Autres pays	1.096.800	1 222 512	
Totaux	2.772.000	3.013.594	3.187.800

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Indigo Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	71.800	98.014	122.060
Cachou en masse	118.900	261.369	53.505
Rocou préparé	156.100	164.492	99.904
Orseille préparée humide en pâte	70.400	65.660	36.608
Orseille préparée sèche (cudbeard ou extrait)	27.300	36.682	43.680
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales. Garancine	35.700	36.162	48 552
Autres. Allemagne	7.199.600	6.011.582	
Autres. Belgique	2.771.000	2.756 320	
Autres. Angleterre	2.301.400	1.910.259	
Autres. États-Unis	757.000	582.787	
Autres. Autres pays	4.733.000	5.567.750	
Totaux	17.762.000	16.828.698	18.117.240
Teintures dérivées du goudron de houille. Alizarine artificielle	9.600	45 650	15.360
Acide picrique	400	75.208	880
Autres	642.300	596.260	2.190.243
Outremer	718.100	720.767	653.471
Bleu de Prusse	99.200	25 509	252.960
Carmins. communs	6.100	12.499	24.400
Carmins. fins	5 900	10.227	188.800
Vernis à l'alcool	137.900	97.076	337.855
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	820.400	829.274	893.992
Encre à écrire ou à imprimer	1.605.300	1.728.525	2.568.480
Noir d'ivoire	4.400	1.766	3.564
Noir d'imprimeur en taille-douce	—	1.204	—
Noir de fumée	146.100	155.952	48.213
Noir minéral	55 800	38.940	7.812
Crayons composés à gaine de bois	35.500	49.133	95.850
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	429.400	306.237	772.920
Ocres broyés ou autrement préparés	17.604.000	18.685.184	1.056.240
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	41.900	33.289	42.738
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	28.700	16.213	9.758
Talc pulvérisé	5.351.200	6.292.894	321.072
Couleurs fines pour tableaux	5.100	3.136	38.250
Couleurs broyées à l'huile	2.379.800	2.082.824	1.927.638
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	282 000	184.667	188.940
Couleurs non dénommées	421 700	620.106	636.767

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES

ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	37.900	59.704	21 982
Curcuma en racine	23.000	24 884	5.290
Curcuma en poudre	7.300	8.448	1 825
Quercitron	28.400	29.449	3 692
Lichens tinctoriaux	32 500	21.008	13.975
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	9.934.900	13.306.576	
Allemagne	26.376.600	21.659.425	
Suisse	6.090.400	5.605.627	
Autres pays	3.338.900	3.151.863	
Totaux	46.740.800	43.723.491	5.031.488

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs
Libidibi et autres gousses tinctoriales	176.600	131.403	24 724
Safran. Espagne	35.000	40.022	
Safran. Autres pays	1 600	5.226	
Totaux	36.600	45.248	1.830.000
Autres teintures et tanins	263.800	203.797	36.932

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES
RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs
Huiles fixes pures — d'olive. Espagne	2 781.700	4.931.446	
d'olive. Italie	7.866.700	8.246.644	
d'olive. Algérie	1.195.100	1.829.233	
d'olive. Tunisie	10.050.100	6.712.051	
d'olive. Autres pays	3.669.800	362.823	
Totaux	25.563 400	22.102.197	14.708.839
de palme. Côte oc. d'Af	1.953.100	3 719.927	
de palme. Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	2.867.600	3.375.228	
de palme. Autres pays	7.000.400	9.132.464	
Totaux	11.821.100	16.227.589	4.610.129
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	350 300	377.739	175.150
de ricin et de pulghère	15.400	9.950	7.392
de lin	234.800	116 145	86.876
de ravison	—	522	—
de coton	57.610.900	28.001.610	26.501.014
de sésame	6.200	27.951	3.100
d'arachides	14 100	36.089	6.768
de colza	15.800	25.521	7.584
de moutarde	—	187	—
d'œillette	2.900	3.935	2.407
de pavot	700	336	497
de navette	16 600	18.555	11.122
autres	18.500	24.225	10.360
Huiles fixes aromatisées	300	300	3.150
Huiles volatiles et essences — de rose	2.112	3 006	2.112.000
de géranium rosat	8.300	11.802	290.500
toutes autres	330.700	255.629	11.574.500
Cire végétale de carnauba. de de myrica et autres	309;600	127.912	309.600
Gommes pures — d'Europe	33.600	37.510	23 520
exotiques	6.254.600	6 337.823	7.130.244
Gemmes et résines brutes, colaphanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	645 500	594.834	51.640
Goudron végétal	3.300.500	4 107.096	429.065
Huile de résine	28.600	33.386	4.576
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	3.300	1.465	121 968
Autres	2.259.800	2 121.750	5.084.000
Essences de térébenthine	72.200	57 663	33.166
Baumes. Benjoin	44.500	60.666	125 490
de copahu	10.700	18.017	42.372
autres	31 500	21.948	201.600
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	781.100	397.070	1.468.468
Camphre raffiné	33.300	66.222	91.908
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	4.816.700	5.261.628	25.432.176

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Sumac, fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	243.200	250.596	36 480
moulus	119.400	375.381	10.746
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	163.200	161.127	187.680
Libidibi et autres gousses tinctoriales	274.000	184 392	38.360
Safran	21.100	26.561	1.582 500
Autres teintures et tanins	186.500	186.501	26.110

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES
GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Huiles fixes — d'olive	3.751.500	6.541.681	4.026.050
de palme	524.700	524.937	106.065
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	11.941.500	8.807.681	6.328.995
de lin	1.717.400	1.524 528	635.438
de coton	1.680.400	483.632	806.592
de sésame	11.705 900	11.091.797	5.970.009
d'arachides	4.570.200	6.055.537	2.102.292
de colza	8.497.500	5 406.060	3.399.000
d'œillette	1.302 300	1.197.897	820.449
de ricin et de pulghère	7.754 500	8.988.230	4.575.155
de pavot	306 200	222.091	162.186
de ravison	719.800	628.713	417.484
autres	2.012.400	1.855.492	945.828
Huiles fixes aromatisées	20.300	12.285	199.955
Huiles volatiles ou essences — de rose	2.300	4 211	1.150.000
de géranium-rosat	23.200	6 067	649.600
autres	515.400	416.759	14.431.200
Cire végétale de carnauba, de mytica et autres	16.900	12.748	16.900
Gommes pures — d'Europe	25.200	51.116	17.640
exotiques — Angleterre	793.300	795.360	
exotiques — Autres pays	2.241.100	2.262 733	
Totaux	3 034.500	3.068.093	3.459.330
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	17.094.900	22 606 666	1.367.592
Goudrons	554.100	755.724	88.656
Huile de résine	1.294.200	1.136.101	181.188
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	—	2.042	—
autres	455.600	351 113	1.027.350
Essence de térébenthine	1.411.500	1.937.990	550.485
Baumes — Benjoin	21.400	21.696	60.348
de copahu	700	1.795	2.772
autres	4.900	4.994	31.360

Importation (Suite).

Marchandises et provenances		1897.	1896.	1897.
—		kilog.	kilog.	francs.
Sucs d'espèces particulières.	Glu	1.900	2 827	2.413
	Manne	49.700	28.997	119.280
	Aloès	37.700	33 068	18.096
	Opium	7.700	7.078	169.400
	Jus de réglisse	415.400	280.161	452.786
	Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux desséchés	200	31	480
Racines	Guimauve et althéa	300	1.754	286
	Réglisse	2.057.000	1.991.598	822.800
	autres	1.327.000	1.465.473	4 644.500
Herbes, fleurs et feuilles		1.233 300	1.255.823	2.219.940
Écorces	de citron, d'orange et de leurs variétés	197.000	152.495	197.000
	de quinquina	1.011 600	1.170.907	1.901.808
	autres	56.000	31.746	56.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture		29.000	33.065	21.750
Fruits	Baies d'airelles et de sureau	8 200	9.244	3,280
	Casse et tamarins	190.900	210.511	104.995
	autres	1.352.300	1.165.950	3.651.210

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances			1897.	1896.	1897.
—			kilog.	kilog.	francs.
Pyrites (sulfures de fer)			694.704	457.884	1.667.290
Soufre	non épuré (minerai compris)		1.347.100	1.110.713	11.854.480
	épuré, en canons		4.214	2.149	40.033
	sublimé		9.798	2.290	137.172
Houille crue. Quint. mét.	Angleterre		47.089.300	43.712.109	
	Belgique		35 340.300	37.415.926	
	Allemagne		6.754.500	6.408.819	
	Autres pays		49.100	39.690	
Totaux			89.233.200	87.576.544	147 234.780
Houille carbonisée (coke)	Belgique		5.488 600	5.676.660	
	Allemagne		9.341.000	8.441.824	
	Autres pays		209.900	109.466	
Totaux			15.339.500	14.227.950	31.445.975
Graphite et plombagine			26.983	24.625	674.575
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille			1.833 238	1.502.329	8.249.571
Bitumes			299.309	309.539	2.394.472
Cire minérale ou ozokérite			589.900	549.523	678.385
Jais			1.000	1.872	7 000
Succin			25.100	12.338	1.255.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste.	Quantit. imposées au poids	Russie	40	10.710	
		États-Unis	2.378.471	2.244.700	
		Autres pays	201	102	
	Totaux	Kil.	2.378.682	2.255.512	24 500.425
	Quantit. imposées au volume.		559.628	477.393	
		Russie	467.289	398.623	
			174.064	194.747	
		États-Unis	139.251	155.798	
		Autres pays	53	—	
			42	—	
	Totaux	Hect.	733.745	672.140	6.247.525
		Kil.	606.582	554.421	
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste	Quantités imposées au poids		3	570	54
	Quantit. imposées au volume.	Russie	1.838	1.225	
		États-Unis	211.921	196.566	
		Autres pays	50.159	55.129	
	Totaux		263.918	252.920	3.521.456

Marchandises et destinations		1897.	1806.	1896.
—		kilog.	kilog.	francs.
Sucs d'espèces particulières.	Camphre. brut	13.500	13.140	25.380
	Camphre. raffiné	30.600	38.708	84.456
	Caoutchouc et gutta-percha	2.308.500	2.181.298	12.188.880
	Glu	900	745	1.143
	Manne	3.200	2.935	7.680
	Aloès	3.000	1.015	1.440
	Opium	100	403	1.760
	Jus de réglisse	367.000	388.314	400.030
Racines	Guimauve et althæa	10.100	15.668	9.595
	Réglisse	550.800	457.990	220.320
	autres	876.600	699.366	2.629.800
Herbes, feuilles et fleurs		1.949.500	1.756.061	3.509.100
Écorces.	de citron, d'oranges et leurs variétés	51.500	51.729	51.500
	de quinquina	73 000	52.272	137.240
	autres	25.100	21.487	25:100
Lichens		145 200	195.481	108.900
Fruits	Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	6.700	398	2 680
	Casse de tamarin	107.000	130.301	58.850
	autres	557.600	508.970	1.505 520

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC.

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations			1897.	1896.	1897.
—			kilog.	kilpg.	francs.
Pyrites (sulfure de fer)			539.670	442 321	1.295.208
Soufre	non épuré, minerai compris		100.634	107.733	956.023
	épuré, en canons ou autrement		20.571	25.847	246.852
	sublimé, fleur de soufre		49.206	81.677	738.090
Houille (Quint. métr.) crue.	Belgique		5.722.800	4.331.904	
	Italie		134.000	122.694	
	Suisse		2 044.700	2.110.174	
	Turquie		27.100	46.550	
	Égypte		2.000	600	
	Algérie		58.700	56.015	
	Autres pays		1.043.900	1.475.998	
	Provisions de bord.	Navires étrang.	1.649.700	1.730.816	
		Navires français.	741.700	573.448	
	Totaux		11.424.500	10.424.500	19.421.650
Houille carbonisée (coke)			708.700	625.558	1.417.400
Houille (Cendres de)			36.000	34.917	18.000
Graphite ou plombagine			3.129	1.752	78.225
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille			213.657	246.599	961.457
Bitumes			264.043	296.320	2.112.344
Huiles de pétrole et de schiste brutes	Provisions de bord.	Navires français.	23	13	
		Navires étrangers	12	3	
	Autres destinat.		259	207	
	Totaux		294	223	2.352
Huiles de pétrole et de schiste raffinées et essences.	Provisions de bord.	Navires français.	800	465	
		Navires étrangers	100	370	
	Autres destinat.		43.800	20.863	
	Totaux		44.700	21.698	518.520

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —		1897. kilog.	1986. kilog.	1897. francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole.	Russie	282.959	259.512	
	Aut. pays	225.207	191.904	
Totaux		508.166	451.416	6.575.542
Paraffine		10.292	6.762	617.520
Vaseline		343	430	22.295
Or et platine	Minerai. Kil.	18.900	100.084	561.330
	battus en feuilles. Gr.	411.100	408 966	1.315.520
	tirés ou laminés. Gr.	768.900	877.201	2.306.700
	filé. Gr.	160.800	214.451	80.400
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.	Gr.	1.065.100	2.117.178	2.130.200
Argent	Minerai. Kil.	2.741.300	1.816.896	1 233.585
	battu, tiré, laminé ou filé. Gr.	1.203.900	1.748.267	136.041
Cendres d'orfèvres	Kil.	462.300	459.095	924 600
Aluminium	Kil.	6 300	7.012	25.200
Fer minerai	Tonnes.	21.379 013	18.620.430	17.103.210
Cuivre minerai	Qm.	119.602	85 840	11.960 200
Plomb minerai	Qm.	139.814	55.694	2.097.210
Etain minerai	Qm.	1.497	73	59.880
Zinc minerai	Qm.	580.734	508.990	9.291.744
Nickel minerai	Qm.	174.404	157.564	6.104.140
Cobalt minerai	Qm.	13.008	13.008	2.760.400

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS
RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —			1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises	Guadeloupe	39.188.068	37.679.878	
		Martinique	32.755.019	34.383.723	
		Réunion	42.920.584	46.589.869	
		Mayotte	3.645.143	2.646.979	
		Nossi-Bé	116.070	164.336	
		Ste-Marie de Madagascar	—	—	
		Cayenne	—	—	
		Autres poss.	277.341	132.051	
	Totaux		118.902.225	121.596.836	33.292.623
	étrangers de canne.	Égypte	34.604	3.790.238	
		Ile Maurice	—	—	
		Indes holla.	1.549.305	32.729.932	
		P. esp. d'Am.	—	—	
		Autres pays	22.839	100.243	
	Totaux		1.606.749	36 620.413	449.889
	Étrangers de betterave.	Allemagne	—	—	
		Belgique	—	—	
		Autriche	—	—	
		Autres pays	440	893	
	Totaux		440	893	123
Vergeoises			8 355	41.905	2.757
Sucres raffinés.		candis	59.087	161.219	27.180
		autres	26.304	169.267	9.200
Mélasses	pour la distillation.	Belgique	246.700	4.232.206	
		Allemagne	17.605.000	32.386.817	
		Autres pays	5.564.200	20.188.850	
	Totaux		23.415.900	56.807.873	1.639.113
	Autres		52.300	64.809	4.707

IMPORTATION DES ENGRAIS,
DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —			1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Engrais	Guano.	Pérou	1.959.000	50	
		Autres pays	1.237.200	2.486.940	
	Totaux		3.196.200	2.486.990	639.240
	autres (non compris les superphosphates de chaux)		45.811.900	51.002 901	3.664.952

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations —			1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Huiles lourdes.	Provisions de bord.	Navires français	4.650	3.966	
		Navires étrangers	272	140	
	Autres destination		14 493	13.266	
	Totaux		19.415	17.372	232.980
Paraffine			246	165	14.760
Vaseline			220	155	14.300
Or et platine.	battus en feuilles. Hect.		10.345	11.108	3.310.400
	tirée ou laminés. Hect.		22.792	9.293	6.837.600
	filés. Hect.		249	1.532	12.450
Platine brut, en masse, lingots, etc.	Hect.		7.707	1.205	1.541.400
Argent battu, tiré, laminé ou filé	Hect.		53.744	98.492	607.307
Cendres d'orfèvre	Kil.		96.400	94 980	192.800
Aluminium	Kil.		224.000	792.763	896.000
Fer minerai	Tonnes		289.694	238.430	1.593.317
Cuivre minerai	Q. m.		20 003	12.609	2.000.300
Plomb minerai	Q. m.		120.083	85.972	1.801.245
Étain minerei	Q. m.		266	639	10.640
Zinc minerai	Q. m.		819.088	624.148	13.105.408
Nickel minerai	Q. m.		1.814	403	63.490
Cebalt minerai	Q. m.		129	36	25.800

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES
BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL).

Marchandises et destinations —			1897. kilog.	1896. kileg.	1697. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises		10.989 100	5.910.661	3.076.948
	de l'étranger		—	—	—
	indigènes	Angleterre	245.229.400	98.401.197	
		Autres pays	84.246.100	20.417.301	
	Totaux		329.476.000	118.818.498	92.253.280
Sucres raffinés.	candi		222.932	190.746	102.549
	en pains ou agglomérés.	Angleterre	54.793.039	37.836.946	
		Belgique	72.597	94.004	
		Russie	4.449	280	
		Suède	—	35	
		Italie	111.432	29.970	
		Suisse	12.539.312	9.368.786	
		Grèce	5.167	4.610	
		Turquie	8.775.197	9.165.283	
		Égypte	6.726	17 941	
		Maroc	11.030.371	9.683.804	
		Uruguay	247.381	407.972	
		Rép. Argent	4.491.255	3.377.270	
		Chili	338.427	471.403	
		Algérie	11.712.643	11.712.643	
		Tunisie	2.844.000	1.686.873	
		Autres pays	14.715.121	11.842.091	
	Totaux		121.667.160	95.699.911	43.800.177
	raffiné, autre		21.180.335	10.640.030	6.777.707
	vergeoises		6.404.258	5.885.930	1.985.320

EXPORTATION FRANÇAISE
DES ENGRAIS,
DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —		1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Superphosphates de chaux		—	—	—
Engrais chimiques		—	—	—
Engrais.	Guano	1.700.300	1.346.529	340.060
	Autres y compris les résidus de noir animal	20.646.000	21.244.387	1 651 680

Importation (Suite)

Marchandises et provenances —	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Os calcinés à blanc	1.268.600	2.898 300	215.662
Noir d'os (noir animal)	1.446.200	2.754.983	361.662
Oreillons	9.379.000	7.787.732	1.947.800
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	6.852.100	6.230.100	5.481.680

IMPORTATION DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Éponges brutes	283.700	341.361	4.822.900
Éponges préparées	15.000	14.750	675.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués) gr.	1.478.100	1.201.977	2.586.675
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	17.900	15 888	501.200
Autres substances	12.700	6.078	30.480

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations —	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Os calcinés à blanc	7.500	36.923	1.275
Noir d'os (noir animal)	596.700	1.122.904	149.175
Oreillons	1.401.100	487.861	280.220
Autres produits et dépouilles d'animaux	304.700	354.684	243.760

EXPORTATION FRANÇAISE
DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1897. kilog.	1896. kilog.	1897. francs.
Éponges brutes	28.100	27.048	414.630
Éponges préparées	15.200	20.154	615.600
Musc	54.000	43.909	94.500
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	2.500	1.048	70.000
Autres substances	33.600	11.276	80.640

LA CULTURE DU COTON EN PERSE

(*Journal of the Society of Arts*).

Le cotonnier semble être une plante indigène en Perse. Il y pousse en tout lieu, pourvu qu'on lui offre un sol favorable et une quantité d'eau suffisante. Il croît dans les clairières humides des épaisses forêts qui bordent le côté méridional de la mer Caspienne, et il s'adapte tout aussi bien à la chaleur torride des plaines centrales. Le coton a été cultivé et utilisé déjà à une époque très reculée. Le Consul général des Etats-Unis à Téhéran rapporte que le procédé de culture actuellement suivi continue, sans avoir été modifié en quoi que ce soit, depuis des temps très éloignés.

Voici la méthode ordinairement suivie. La matière fertilisante destinée aux terrains de culture elle provient des fosses d'aisances, et, comme cet engrais ne se trouve pas en quantité suffisante, le coton n'est pas cultivé sur le même terrain deux années consécutives. On estime qu'une année de jachère est nécessaire. Si l'on plante le coton en vue d'une seconde récolte, le résultat est fort médiocre et n'est pas considéré comme suffisant pour compenser le travail dépensé. A partir du moment où le coton a acquis assez de vigueur pour pouvoir supporter la forte chaleur estivale, il est soumis, jusqu'au moment de sa maturité, à différents modes d'irrigation. Lorsque le sol est sablonneux ou argileux et qu'il n'existe pas un sous-sol de pierres ou de gravier, lorsqu'en outre ce sol est dans le voisinage d'un cours d'eau et qu'il absorbe ainsi une certaine quantité d'humidité, les plantes cultivées ne sont arrosées qu'une fois tous les quinze jours; mais lorsqu'un sol analogue se trouve à une certaine distance d'un cours d'eau, l'arrosage a lieu tous les douze jours. D'un autre côté, dans le cas d'un terrain de nature très absorbante, on doit arroser tous les sept jours, que cette terre se trouve à proximité d'un cours-d'eau ou qu'elle en soit éloignée.

La plantation a lieu ordinairement au commencement du mois d'avril et continue pendant un mois suivant les conditions et l'étendue du terrain.

La récolte commence vers le 21 septembre et se poursuit jusqu'à la fin du mois d'octobre. Le mode de cueillette ressemble à celui des autres pays. Aussitôt que la plante arrive à maturité, les cultivateurs commencent à recueillir le coton et le mettent dans des sacs attachés à cet effet à leurs épaules. Le produit récolté est alors porté à la maison et exposé au soleil jusqu'à ce qu'il soit devenu sec. Quand toute la récolte est ramassée, le coton est nettoyé au moyen d'une machine consistant en deux cylindres parallèles entre lesquels le coton est forcé de passer, et d'une caisse destinée à recevoir les graines. Ce procédé n'est pas bien efficace, et le coton doit encore être travaillé avant qu'il soit en état d'être utilisé. Une machine peut nettoyer environ 100 livres par jour. En vue de son utilisation ultérieure, tout le coton est étiré au moyen d'une roue à main, travail fait ordinairement par des femmes et des filles qui apprennent ce métier dès l'enfance. La graine est donnée la plupart de temps aux chameaux qui la préfèrent à tout autre aliment. A Ispahan et dans un petit nombre d'autres localités, on en extrait de l'huile, mais en très petite quantité, et le produit obtenu est employé pour l'éclairage; ce dernier cependant n'a pas atteint une importance telle qu'on puisse le considérer comme une branche dépendant de l'industrie cotonnière. La culture du coton couvre un espace de 36 736 acres (1); mais, comme une grande partie des terrains est laissée en jachère tous les ans, l'étendue totale des terrains cultivés et des terrains en jachère peut être évaluée à 60 000 acres.

Le rendement annuel est estimé, en chiffres ronds pour tout le pays, à 500 livres de coton par acre, et ceci s'applique probablement au coton pour semis, ce qui équivaut à 150 à 160 livres de coton épluché ou peigné. La production annuelle atteint 8 200 tonnes. La culture revient en moyenne à 5 pence (2) par 100

(1) 1 acre = 0,40467 hectare.
(2) 1 penny = 10,5 centimes.

yards carrés [1] et par saison ; la production d'une livre de coton brut coûte un demi-penny environ. Chaque famille cultive sa propre petite pièce de terre, et l'eau lui est fournie par le propriétaire principal ; elle doit être parfois amenée de très loin au moyen de conduits souterrains nommés Kanats, dont la construction implique de grands frais.

Le loyer est toujours payé en nature ; il équivaut ordinairement à la moitié de la production lorsque le fermier fournit lui-même la graine et pourvoit à tous les autres besoins de la culture. Mais, lorsque le propriétaire fournit la graine, les animaux domestiques et les outils de travail, il exige les deux tiers de la récolte. Le gouvernement prélève 10 % de la valeur de la récolte, toujours en espèce ; quelquefois cet impôt est payé par le propriétaire, parfois par le fermier.

On trouve en Perse une espèce particulière de tapis, nommés « Zaloo » ; ils y sont très en vogue et sont entièrement faits de coton. C'est dans les mosquées qu'on les voit le plus souvent, mais assez rarement dans les habitations privées. On dit que ces tapis durent beaucoup plus longtemps que les autres tapis fabriqués dans le pays ; dans tous les cas, ils sont moins chers que les tapis de laine. Une autre espèce de tapis, nommés « Ghilau » est faite tantôt de coton, tantôt d'un mélange de coton et de laine, tantôt de laine pure. Les belles broderies, tant anciennes que modernes, ont généralement un canevas très ordinaire et fait de coton grossier.

DOSAGE DE L'ALCOOL

Par M. Legros.

(*Bull. Assoc. belge des vinaigriers*).

Il s'agit de doser l'alcool dans les liquides à acétifier ou en cours d'acétification. Voici l'appareil pouvant servir à cet usage.

Ebulliomètre de Malligand. — Une légère erreur fait dire à M. Imhoff que cet appareil a été inventé par Salleron. L'apparition du premier ébullioscope remonte à une date déjà lointaine.

Tabarié, en 1833, faisait breveter le premier appareil de ce genre, qui fut perfectionné dans la suite par Brossard-Vidal, en 1842, puis par Conati, en 1847. C'est ensuite en 1874 que fut construit l'ébullioscope pratique, et c'est seulement en 1880 que Salleron exécuta sur les modèles de Malligand le premier appareil qui porte son nom et qu'il a transformé depuis pour en faire celui actuellement en usage.

Malligand, de son côté, a construit une quantité d'ébullioscopes tous très bons, tous plus ou moins pratiques. Le dernier, perfectionné par son successeur, M. Benévolo, est celui que j'ai adopté pour mon laboratoire, parce qu'il réunit une quantité de petits avantages qui doivent lui faire donner la préférence.

Voici sommairement les défauts que je reproche à l'appareil de Salleron, que j'ai, du reste, employé pendant un an, et que j'ai abandonné :

1° Le thermomètre, nullement protégé, doit être enlevé à chaque opération ; il est, par conséquent, très sujet à la casse.

2° La forme conique de la chaudière en rend le nettoyage impossible.

3° La capacité du réfrigérant très restreinte force à renouveler constamment l'eau qui s'échauffe très vite.

4° Le réfrigérant se vissant sur la chaudière est d'une manipulation ennuyeuse.

5° Les mèches spéciales pour la lampe à alcool noircissent très vite et doivent être souvent renouvelées. On doit donc en avoir constamment une provision.

Avant d'entrer dans les détails de l'appareil, faisons une petite incursion dans la théorie de l'application de l'ébullition au dosage de l'alcool.

Voici sur quels principes physiques est basée cette opération :

1° La température d'ébullition augmente avec la pression atmosphérique, c'est-à-dire que la température d'ébullition d'un liquide varie constamment suivant les fluctuations du baromètre.

2° Pour une pression donnée, l'ébullition ne commence qu'à une température déterminée, qui varie d'un liquide à un autre, mais qui est toujours la même pour le même liquide, tant qu'il est placé dans les mêmes conditions de pression, de pureté et de contact avec d'autres corps.

3° Quelle que soit l'intensité de la source de chaleur, du moment que l'ébullition commence la température du liquide reste stationnaire.

Il faut encore considérer que plusieurs causes peuvent faire varier la température d'ébullition d'un liquide ; savoir : les substances en dissolution, la nature des vases, l'absence ou la présence de l'air ou d'autres gaz en dissolution dans le liquide, et la pression.

Ces quelques remarques font voir à combien de conditions doit répondre ce procédé de dosage.

Nous savons que l'eau à la pression normale de 760 millimètres de mercure entre en ébullition à 100°C., l'alcool pur dans les mêmes conditions bout à 78°4 C.

On comprend qu'un liquide alcoolique (mélange d'eau et d'alcool) aura une température d'ébullition toujours comprise entre 78°4 et 100° et que cette température sera d'autant plus basse que le liquide sera plus riche en alcool.

Il résulte de ce qui précède, que l'appareil devra être réglé tous les jours et parfois plusieurs fois par jours d'après la pression barométrique ou, si l'on veut, d'après la température d'ébullition de l'eau ; on devra condenser et ramener les vapeurs produites pendant l'ébullition, afin de conserver toujours la même composition au liquide.

La source de chaleur étant indifférente au point d'ébullition, on choisira, de préférence, une flamme très petite afin d'éviter les soubresauts trop brusques.

Ces principes posés, voici maintenant l'appareil.

Un récipient tout en cuivre, très solide, muni d'une double enveloppe dans laquelle la chaleur agit, sert à recevoir le liquide à essayer. Le récipient est muni d'une poignée en bois pour sa manipulation. Le chauffage se fait sur un triangle en cuivre

(1) 1 yard carré = 0,84 mètre carré.

placé à la partie inférieure ; la même pièce se reproduit à l'intérieur afin d'obtenir une ébullition régulière.

Les bords de ce récipient portent deux rainures qui s'adaptent à deux boutons fixés au réfrigérant et formant un joint hydraulique par lequel la vapeur ne peut s'échapper.

Sur la seconde partie de l'appareil, c'est-à-dire le réfrigérant, sont fixés tous les accessoires de l'appareil. Le réfrigérant, de la forme d'un demi-cylindre, porte à sa partie centrale une rainure assez profonde peinte en rouge, dans laquelle vient s'adapter un thermomètre non gradué. Ce thermomètre est fixe et serré au moyen d'un pas de vis et d'une rondelle en caoutchouc à sa partie inférieure au moyen d'un bouchon en caoutchouc ou dessus ; une armature en cuivre protège la boule du thermomètre contre tout accident.

Au-dessus du récipient à essai et traversant le réfrigérant se trouve un long tube en cuivre dans lequel viendront se condenser les vapeurs provenant de l'ébullition.

Sur le côté droit de l'appareil, se trouve une règle mobile fixée au moyen d'une vis. Cette règle porte deux graduations :

La première, intitulée « Degré Malligand », sert pour les vins ; la deuxième, intitulée alcoomètre légal, donne la concordance avec une solution alcoolique.

Sur le thermomètre se trouve un petit curseur que l'on place au niveau où le mercure reste constant, cet index porte une pointe qui se reporte sur la règle et donne la teneur en alcool. Une petite tubulure placée à la partie supérieure du réfrigérant permet de relier celui-ci à une prise d'eau, un robinet permet de le vider. Un pied en fonte très solide assure la stabilité de l'appareil qui peut même être vissé à la table du laboratoire.

C'est, comme on voit, un appareil extrêmement pratique et rigoureusement exact ; des essais de con-

trôle m'ont permis de lui accorder toute confiance.

La mèche de la lampe à alcool est très facile à remplacer, elle se compose simplement de filures de coton enroulées dans une toile métallique en cuivre.

A mon laboratoire j'ai adopté le chauffage par le gaz, encore le plus pratique de tous parce qu'il permet de faire des flammes grandes au début et petites par la suite.

Il nous reste, pour compléter ces quelques notes, à nous servir de l'appareil :

Le matin on introduit de l'eau jusqu'à bord du vase, on l'adapte au réfrigérant et on chauffe. Sans s'en occuper, après cinq à dix minutes l'appareil est stationnaire, on place le curseur en face de l'arrêt du mercure et on fixe la règle mobile en plaçant le 0 à la pointe correspondante du curseur.

L'appareil est réglé : on enlève le vase, on verse l'eau, on la remplace par du vin, on chauffe et on replace le curseur à l'arrêt du mercure ; on a ainsi le nombre de degrés d'alcool contenus dans le vin.

BIBLIOGRAPHIE

Explosifs nitrés, par P. Gerald Sanford, chimiste conseil de la *Cotton Powder Company Limited* ; ancien chimiste attaché à la manufacture de coton-poudre de Stowmarket et à la fabrique de dynamite de Hayle, Cornwall. *Traité pratique concernant les propriétés, la fabrication et l'analyse des substances organiques explosibles nitrées, y compris les fulminates, les poudres sans fumée et le celluloïd.* Traduit, revu et augmenté, par J. Daniel, Ingénieur des Arts et Manufactures, ancien Directeur de la Compagnie des Explosifs « Sécurité ». 1 volume in-8, avec 43 fig. ; 1898. 6 fr. Librairie Gauthier-Villars et fils, Quai des Grands-Augustins, 55, à Paris. Envoi franco dans toute l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

Leçons de chimie générale, professées au collège de France, par P. Schützenberger, Membre de l'Institut, professeur au Collège de France, publiées par O. Boudouard, préparateur de la chaire de chimie minérale du Collège de France, un volume in-8° de 586 pages avec figures dans le texte, prix. 10 fr. Octave Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris.

Spectroscopie biologique. — Spectroscopie des Organes, des Tissus et des Humeurs, par Hénocque (A.), Directeur adjoint du Laboratoire de Physique biologique au Collège de France. — Petit in-8° (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Librairie Masson et Cie, éditeurs, boulevard St-Germain, 120, Paris. Broch., 2,50, cart., 3 fr.

M. Hénocque continue dans ce volume l'exposé de la Spectroscopie biologique ; il consacre plusieurs

chapitres à l'étude spectroscopique des organes et des tissus, décrivant son procédé original qui permet, à l'aide de l'*analyseur chromatique*, de faire l'analyse du sang à travers les tissus vivants. Il traite successivement de la Spectroscopie des organes et des tissus, téguments, muqueuses, œil, poumon, cœur, muscles, viandes ; ensuite, de la Spectroscopie des humeurs : sérum, sérosités, hémolymphes, sang des invertébrés ; bile, lait, salive. Les notions de Chimie et de Physiologie nécessaires accompagnent ces études spectroscopiques et en font apprécier les applications à la Physiologie, à la Pathologie générale et plus particulièrement à l'observation clinique.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Symptomatologie des parasites animaux de l'homme ; par le Prof. PEIPER.

Nouvelles théories sur la pathogénie de la chlorose ; par le Prof. GRAWITZ.

Physiologie :

BERESKINE : De la répartition des substances minérales dans l'organisme.

Pathologie interne :

Les rétrécissements de l'aorte au voisinage du trou de Botal ; par SCHICHHOLD. — KOULECH : Des thromboses tuberculeuses du cœur. — DAVID HUNTER : Rupture incomplète du ventricule droit avec adhérence au péricarde. — Prof. EBSTEIN : Syndrôme de péritonite à la période terminale de la maladie d'Addison.

Pathologie infantile :

Etiologie de la fièvre glandulaire ; par OLINSKY.

Pathologie externe :

Technique opératoire de l'épispadias ; par le Prof. BAYER. — FRANZEN : De la laparatomie de KÜSTNER. — GAMGEE : Péritonite guérie par la laparatomie. — ARNOLD EDWARDS : Chirurgie du poumon.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr PÉRAIRE.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 64

La poterie moderne, les flammés, les lustres et les couvertes cristallisées, par M. Albert GRANGER 65

Recherches sur les quantités de matières fertilisantes nécessaires à la culture intensive de la pomme de terre, par M. Aimé GIRARD (*Suite et fin*) 70

Chez les vinaigriers allemands 72

Le tabac du Paraguay 72

La préparation de la vanille 73

La fabrication de la cocaïne aux Indes . 73

La fabrication des vins mousseux en Allemagne 74

Recherches sur la composition des extraits de viande 74

Sur une variété de soie artificielle 75

L'orthoforme 75

La culture des oranges au Mexique . . . 76

L'industrie vinicole aux Etats-Unis . . . 76

Bibliographie 76

Les nouveautés chimiques pour 1898, par C. POULENC, docteur ès sciences. 76

Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par C. CRINON, directeur du *Répertoire de pharmacie* et des *Annales de chimie analytique* 78

Annonces 77-80



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832-J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LA POTERIE MODERNE

LES FLAMMÉS, LES LUSTRES ET LES COUVERTES CRISTALLISÉES

Par **M. Albert Granger**.

Professeur de technologie céramique à l'École d'application de la Manufacture Nationale de Sèvres.

Nous allons examiner et décrire succinctement les types les plus intéressants de l'industrie moderne. Nous les diviserons en deux grandes familles : *Les poteries à pâte poreuse et les poteries à pâte imperméable*. Le vulgaire pot à fleurs et la vaisselle de porcelaine de Limoges, objets qui sont assez familiers pour les bien connaître, permettront de saisir tout de suite les différences de caractères de ces deux genres. Le pot à fleurs a une pâte grenue, poreuse, se laissant traverser par l'eau ; la porcelaine est compacte et imperméable, ainsi que le laisse voir sa cassure qui est vitreuse.

Parmi les poteries à pâte poreuse, nous aurons divers groupes à considérer : le genre terre cuite brut et les poteries recouvertes d'un émail qui les rend imperméables. Dans le premier genre, nous rencontrons les briques et les tuiles, par exemple, produits qu'il faut fabriquer avec des matières à bas prix, puisque la consommation en est très grande. On s'inquiète peu de la couleur, et on ne demande à la terre qui sert à les confectionner que des qualités purement techniques, permettant un façonnage facile et leur emploi dans la construction. Les besoins de l'industrie ayant nécessité la préparation de matériaux pouvant résister à l'action prolongée du feu, nous sommes amenés à placer immédiatement à côté les produits réfractaires, qui ne diffèrent du premier groupe que par l'obligation de n'employer pour leur fabrication que des substances exemptes de matériaux fusibles.

Remarquons, maintenant, que pour les usages domestiques tout objet en terre cuite ne peut avoir qu'un emploi restreint si l'on ne rémédie à sa porosité. Ainsi, les ustensiles de cuisine s'imprégneraient de matières grasses et deviendraient rapidement impropres à tout service. On les recouvre alors d'un mélange formé des éléments d'un verre à base de plomb qui, pendant la cuisson, fondra et s'étendra comme un vernis sur la surface que l'on veut rendre étanche ; de là, vient le nom de poterie vernissée donné à ce nouveau groupe. La marmite à pot au feu est le type de ce genre. Comme le vernis plombeux peut dissoudre des oxydes colorants, on comprend aisément que, par l'addition de composés divers il soit possible de lui donner des colorations variées.

A côté de ces poteries communes, je citerai un genre particulièrement intéressant : la faïence stannifère dont Rouen, Strasbourg, Marseille, Quimper, pour ne citer que quelques localités, Delft, en Hollande, et l'Italie ont établi la réputation. Ici, pour masquer la couleur de la pâte, on a opacifié le vernis en y introduisant de l'oxyde d'étain (acide stannique) qui a donné son nom à la matière Sans avoir maintenant la renommée qu'elle a eue, la faïence stannifère compte encore de nombreuses fabriques, mais elle n'a plus l'importance artistique qu'on lui avait attribuée. Elle se contente d'alimenter les ménages et les collectionneurs dont le nombre a rendu nécessaire la fabrication de l'ancien *moderne*.

Le dernier membre de la famille sera représenté par la faïence fine. La faïence fine a une origine française, elle dérive de l'ancien cailloutage. Le cailloutage est fait avec deux matières principales : du silex et de l'argile ; le silex prédomine autant que possible, l'argile ne servant qu'à fournir la plasticité nécessaire au mélange pour le façonnage. La pâte, quoique restée terreuse et poreuse, est toujours blanche, et l'on peut lui donner une couverte transparente dont la composition permet une décoration plus variée. Les couleurs et les émaux, dont les vases et les carreaux sont recouverts, leur donnent un cachet artistique qui n'est pas sans contribuer à relever la valeur d'une matière dont les éléments sont à bas prix. L'importance de la faïence fine est énorme, et c'est en Angleterre que s'en trouve le centre le plus productif ; Longwy, Lunéville, Montereau, Gien, Sarreguemines, Choisy, sont les fabriques les plus importantes que nous puissions opposer à l'activité envahissante de nos voisins. Moins chère que la porcelaine, elle s'est substituée à cette belle matière, et a pris une partie de sa place avec ses diverses variétés : terre de fer, cailloutage anglais, granite-ware, demi porcelaine.

La seconde famille comprend les grès et les porcelaines.

Les grès ont une pâte dense, dure, sonore et à grains plus ou moins fins ; ils sont opaques. Une glaçure plus ou moins brillante les recouvre. Le grès a eu sa période de splendeur aux XVIe et XVIIe siècles. Les spécimens que l'on voit dans les collections montrent que c'était la poterie de luxe de l'époque et que les Allemands principalement avaient acquis une certaine habileté dans ce genre de fabrication. De nos jours, le grès est devenu plus bourgeois. Les pots et les tuyaux de Doulton montrent qu'au point de vue utilitaire c'est un produit qui n'est pas à dédaigner.

La porcelaine diffère du grès par sa transparence ; sa pâte est dure et fine ; sa cassure est vitreuse. C'est d'Orient qu'elle nous a été apportée, et quand les Européens ont cherché à l'imiter, ils ont obtenu successivement tous les types différents de cette même poterie. La porcelaine de Chine (la plus ancienne que nous connaissions avec certitude) a une couverte feldspathique et calcaire ; la présence de la chaux permet de la décorer facilement, comme le montrent la beauté et la diversité des échantillons que nous avons tous pu voir, soit aux mains des collectionneurs, soit dans les musées. La fabrication chinoise, assez ancienne, comme je l'ai dit, a eu et a encore une grande importance ; un seul fait donnera une idée de sa production : la rivière qui passe à King-tsé-Tchin, la cité des porcelainiers, n'est plus navigable longtemps avant d'arriver à la ville tant elle est obstruée par les tessons brisés que l'on a jetés

dans le fleuve. Importée en Europe vers le xve siècle, ce n'est qu'en 1709 qu'elle fut fabriquée pour la première fois à Meissen, en Saxe. Très rapidement, cette manufacture atteignit à une perfection remarquable. Les autres pays n'étaient pas inactifs et nombre de chercheurs s'étaient mis à la besogne. La France, quelques années avant la Saxe, en 1695, fabriquait bien une porcelaine, mais ses propriétés la différenciaient nettement des produits chinois. On ne connaissait pas encore les argiles blanches, et ce n'est qu'après de longues recherches qu'on put arriver à composer une poterie ayant l'aspect de porcelaines orientales La porcelaine française avait un grain moins vitrifié, plus grenu ; elle était moins résistante ; sa couverte se rayait facilement. On lui donna, par opposition à la porcelaine de Chine ou porcelaine dure, le nom de porcelaine tendre. La fabrication des poteries à pâte dure et tendre en se développant aboutit à la création d'autres types.

Notre Manufacture nationale de Sèvres ne connut la porcelaine dure qu'en 1769, et presque tout de suite elle se distingua par l'adoption d'une couverte, faite avec une roche exclusivement feldspathique, qu'elle conserve encore de nos jours.

L'Angleterre, de son côté, après avoir fait de la porcelaine tendre française jusqu'au commencement du siècle, adopta un genre tout spécial. Elle fit une pâte moins fusible que la pâte française, et qu'elle fabrique encore avec succès.

En résumé, la porcelaine se ramène à deux genres bien nets :

La porcelaine dure kaolinique qui comprend : 1° la porcelaine à couverte feldspathique et calcaire, c'est-à-dire les productions de la Chine et ses copies européennes, telles que la porcelaine de Saxe et la nouvelle porcelaine de Sèvres ; 2° la porcelaine à couverte exclusivement feldspathique : porcelaine française (Berry, Limousin, Sèvres) et porcelaine de Copenhague.

La porcelaine tendre comprend : la pâte tendre française fabriquée avec une fritte et une marne et à couverte plombeuse, et la pâte tendre anglaise se rapprochant de la faïence fine par sa fabrication avec cette différence que l'on y introduit du phosphate de chaux.

Maintenant que nous connaissons les différents produits des arts céramiques, nous allons examiner rapidement la fabrication d'un type, et je choisirai la porcelaine dure.

La fabrication de cette porcelaine comprend diverses opérations : la préparation d'une pâte, le façonnage, la cuisson et la décoration.

Une pâte, quelle qu'elle soit, comprend deux éléments bien distincts : un élément plastique et un élément dégraissant. Les argiles appartiennent à la première catégorie. En effet, ces roches forment avec l'eau une masse plastique qui prend et garde la forme que lui imprime la main ; les roches argileuses étant comme tous les produits naturels mélangés à des débris minéraux, on comprend qu'il y ait entre elles des différences causées par la nature des corps étrangers et leur degré de pureté. Pour notre compte, c'est au kaolin que nous nous adresserons, c'est-à-dire au silicate d'alumine hydraté pur. Le kaolin, mêlé à l'eau, donne bien une pâte plastique, mais seul, il se fendrait en séchant et ne donnerait, après cuisson, qu'une masse terne et fissurée. On lui ajoute alors de la silice et du feldspath, lequel donne la fusibilité nécessaire pour produire la vitrification. La pâte une fois faite, en délayant dans l'eau les matériaux broyés, on la raffermit ; et, dans cet état, elle peut être façonnée.

Pour donner leur forme aux objets, on peut recourir au procédés suivants : le tournage, le moulage et le coulage.

Les pièces rondes sont les seules que l'on puisse tourner. L'opération se fait en deux fois, l'ébauche et le tournassage. L'ouvrier élève sa pâte sur le tour et, d'une main, creuse l'intérieur de la pièce tandis que de la main restée libre il donne la forme extérieure d'une manière approchée. C'est dans cette masse ébauchée grossièrement que, plus tard, il cherchera le profil exact de la pièce. Quand la pâte aura pris de la solidité, il la tournassera.

Pour le moulage, on introduit la pâte molle dans un moule et l'on appuie fortement pour lui faire prendre la forme cherchée. Le moulage se fera en balles ou en croûtes ; c'est-à-dire que l'ouvrier utilisera soit des blocs, soit des bandes ou croûtes de pâte. On combine le moulage et le tournage dans le moulage dit à la housse ; par exemple, les assiettes se font en appliquant une croûte sur un moule placé sur le tour et donnant la figure de l'intérieur de la pièce, puis en faisant tourner le système et en découpant, au moyen d'un calibre, le profil extérieur.

Le coulage est basé sur la propriété d'absorber l'eau que possèdent les moules en plâtre sec. En introduisant dans un moule sec de la pâte liquide ou barbotine, l'eau est absorbée lentement par le plâtre du moule et au bout de quelques instants il s'est déposé sur celui-ci une épaisseur suffisante de pâte. On vide alors l'excès de barbotine et, au bout d'un certain temps, il sort du moule de la pâte raffermie reproduisant exactement sa forme intérieure.

Les pièces façonnées et complétées en collant leurs accessoires (anses, becs, etc.), — sont mises à sécher et subissent ensuite une première cuisson en *dégourdi*, dans le globe du four à porcelaine Une fois dégourdie, la porcelaine est mise en couverte, c'est-à-dire trempée dans le bain d'émail (ce bain est fait en délayant dans l'eau les matériaux de la couverte). Comme le dégourdi est poreux, il absorbe l'eau dans sa masse et, à sa surface, se dépose une couche uniforme de la matière qui doit se vitrifier.

Quelquefois, la porcelaine se cuit sans couverte ; alors, au lieu d'être brillante, elle est mate et on lui donne le nom de biscuit. Une fois que la porcelaine est enduite de sa couverte, on procède à sa cuisson ; l'opération se fait dans un four cylindrique qu'une voûte divise en deux portions. Dans la partie inférieure, (le laboratoire), se fait la vitrification de la matière ; dans la partie supérieure (le globe), se fait le

dégourdi. Les foyers sont disposés autour du four symétriquement, et les produits de la combustion entrent dans le laboratoire par des ouvertures latérales, puis, traversant toute la hauteur du four, gagnent le globe et la cheminée.

Il y a un certain nombre de précautions à prendre pour cuire la porcelaine, il faut, entre autres, protéger les pièces contre les débris de combustible qui pourraient les détériorer. Il faut ensuite empêcher la déformation. On évite le premier accident en enfermant la matière dans des boîtes de terre réfractaire ou gazettes. Quant à la déformation, on y remédie en cuisant chaque pièce dans la position qui doit lui donner le maximum de solidité et en lui ajoutant des supports si cela est nécessaire.

Cette porcelaine est blanche et brillante, puisque sa couverte est incolore. Si, au contraire, la couverte contient un oxyde convenable, nous aurons au sortir du four la coloration inhérente au composé choisi.

La porcelaine peut recevoir une décoration riche et variée, et l'idéal serait d'obtenir les couleurs en même temps que la pâte prend sa transparence et la couverte son glacé. Malheureusement, le nombre des matières colorantes résistant au feu de la cuisson de la porcelaine est restreint, ce qui limite l'emploi de ce genre d'ornementation qu'on nomme la décoration au grand feu. On a recours alors à la décoration en moufle ; on peint sur la porcelaine déjà cuite et on fait subir à la pièce la température nécessaire seulement pour fixer ces couleurs. La cuisson se fait dans des boîtes en terre réfractaire appelées moufles ; de là vient le nom de ce genre de décoration.

Ces procédés de décoration, avec toutes leurs ressources et leurs variantes, ont été employés presque exclusivement jusqu'à ces dernières années. Le goût du public s'est-il lassé des perpétuelles gentillesses dont on a recouvert la porcelaine depuis le commencement du siècle ? Tout ce que l'on peut dire, c'est que lorsque les phénomènes de la chimie ont été utilisés pour l'ornementation, un bon accueil a été fait à ces nouveautés. Aussi, examinons maintenant le parti que l'on peut tirer de la science pour donner à la céramique une orientation nouvelle.

Les Chinois avaient déjà été nos précurseurs avec leurs rouges de cuivre, parfois beaux et unis, quelquefois et souvent même, parsemés de zones irrégulières de formes et de couleurs qu'on croirait l'image de la forme capricieuse de la flamme, d'où est venu le nom de flammés. C'étaient des produits d'ouvriers habiles, mais ayant d'autres données que l'empirisme. Il y avait donc intérêt à chercher à s'assimiler les procédés chinois. Les premières recherches furent commencées à Sèvres, en 1852, par Ebelmen et Salvetat, puis abandonnées momentanément et laissées de côté jusqu'en 1879. Regnault ne fit qu'effleurer la question, attiré comme il l'était par d'autres considérations. Dès 1877 l'industrie privée avait montré des rouges et des flammés. Les procédés étaient tenus secrets et, par conséquent, il fallait faire une étude complète de la question si l'on voulait la connaître scientifiquement.

MM. Lauth, alors administrateur de la Manufacture de Sèvres, et Dutailly, son préparateur, commencèrent une nouvelle série d'expériences qui conduisirent à établir les conditions de la cuisson courante des rouges de cuivre. Il s'agissait, en effet, d'opérer avec une atmosphère réductrice, car, avec un feu oxydant, on aurait eu une teinte verdâtre ; mais il fallait donner au feu une certaine allure. Avec une réduction continue, on dépassait la mesure et les pièces sortaient avec des colorations brunes ou noires du plus désagréable effet. Plus tard, dans ses recherches sur la porcelaine de Chine (qui n'ont pas été encore publiées), M. Vogt, actuellement directeur des travaux techniques, alla plus loin, car il reconstitua les couleurs chinoises et put non seulement reproduire les rouges, mais en faire la synthèse et les identifier avec ceux qui avaient servi de modèles. Ces deux séries de travaux, si intéressantes l'une et l'autre, montrent tout le parti que l'on peut tirer de la science quand elle sert de guide dans la recherche de la solution d'un problème compliqué. Maintenant, l'étude des flammés a été complétée, et les observations de chaque jour ont permis d'en varier la gamme et la tonalité par l'adjonction de composés dont l'influence est connue, ce qui donne au céramiste, sans le secours des artistes, une palette riche et variée dont les dessins sont d'autant plus imprévus que c'est à la flamme, si changeante en elle-même, que l'on s'adresse.

Très à la mode en ce moment, les flammés se fabriquent un peu partout ; on peut appeler l'attention sur les produits de Copenhague dont l'aspect, si différent des nôtres, ne manque pas d'un certain charme. Les tentatives du laboratoire ne se sont pas bornées à des reconstitutions ; elles se sont étendues à des matières dont les propriétés étaient connues, mais dont les ressources n'étaient pas épuisées. Je citerai entre autres l'acide titanique. Soit pur, soit additionné d'acide tungstique, il donne des jaunes en feu oxydant. Introduit dans certaines couvertes, il a donné des effets très intéressants.

Bouillon Lagrange, en l'an VII, écrivait, dans son « Manuel de chimie », que Sèvres employait couramment le titane. A l'Exposition de la céramique, la Manufacture montrait du bleu de titane obtenu au feu réducteur, prouvant ainsi que, si elle avait pour elle l'ancienneté, elle possédait aussi le métier et les tours de main.

A côté de ces travaux, je citerai un tout autre genre de décoration dans lequel l'art du technicien est important : ce sont les lustres métalliques. Les Maures, en Espagne principalement, étaient parvenus à orner leurs poteries de dessins faits avec une matière d'aspect absolument métallique. A l'examen, on est frappé par le ton changeant de la couche qui passe du violet au rouge, du bleu au jaune suivant l'incidence du regard. On retrouve aussi chez les Italiens ces faïences à reflets irisés. Ces poteries portent le nom de poteries lustrées.

Quand MM. Lauth et Vogt eurent établi la fabrication d'une porcelaine plus facile à décorer que la por-

celaine dure de Sèvres et comparable à la porcelaine de Chine par sa composition et ses propriétés, ils pensèrent qu'il serait intéressant de doter cette nouvelle matière de ce genre d'ornementation. Mais, en cherchant à reproduire les lustres, on a pu constater que tous les écrits qui en traitaient, quoique fort détaillés sur des questions secondaires, étaient muets sur un point principal : la conduite au feu. M. Vogt élucida cette dernière question et fit voir qu'une cuisson spéciale en feu réducteur était nécessaire pour réduire les composés d'argent et de cuivre qui sont la base des lustres et les amener à un état de division, qui leur permette de donner les colorations des lames minces. Le mode opératoire est variable, suivant les fabricants, et il suffit d'examiner les lustres hispano-mauresques, les grès lustrés de Sèvres, les plats italiens de M. Ginori et les faïences métalliques de M. Clément Massier pour se rendre compte de l'influence du procédé sur les résultats obtenus. Les lustres hispano-mauresques laissent voir nettement la couleur du cuivre. Les grès sont plus sobres de ton, mais les irisations sont bien apparentes ; les plats italiens rappellent fidèlement les faïences si connues du XVI[e] siècle ; enfin, sur les pièces du golfe Jouan, on constate un contraste vigoureux entre les tons et toutes les riches couleurs de la bulle de savon.

En dernier lieu, il reste à parler des vases à couvertes cristallisées qui ont été montrés pour la première fois officiellement à l'empereur et à l'impératrice de Russie lors de leur visite à Sèvres. Les résultats obtenus avaient vivement intéressé les souverains russes, quoiqu'ils nous eussent fait remarquer que des objets analogues leur avaient été présentés à Copenhague.

Cette fois, la France semblait aller à la remorque de l'industrie étrangère, il n'en était rien. Les couvertes cristallisées avaient été trouvées par MM. Lauth et Dutailly, mais la Manufacture ayant à faire face à ses doubles fonctions de fabrique et de laboratoire avait dû suspendre ces travaux arrivés à un degré suffisant de perfection, car la production continue de la maison devait passer avant les considérations scientifiques. En étudiant les couvertes, M. Lauth avait trouvé que l'introduction de certains oxydes donne lieu à la formation de composés cristallins ; une tasse recouverte de ces cristaux fut déposée au musée céramique le 19 septembre 1885. Un travail publié à ce moment décrit les résultats des expériences, indique le parti que l'on peut en tirer pour la décoration et établit nettement la priorité de l'invention. D'ailleurs Sèvres était mieux préparée que toute autre fabrique à généraliser l'emploi de ces cristallisations. Ebelmen, qui eut une trop courte carrière malheureusement, de 1847 à 1852, avait fait un certain nombre de reproductions minéralogiques qui ne pouvaient que mettre sur la voie d'imitations intéressantes. En reprenant sa méthode, c'est-à-dire en mettant dans une couverte les éléments d'un corps pouvant s'y dissoudre quand elle serait fondue et cristallisée avant qu'elle prenne l'état solide, on devait arriver à des types divers. MM. Vogt et Giraud, chimiste de la Manufacture, continuent à chercher dans cette voie.

En parlant de la poterie moderne, si j'ai cité très souvent les travaux de la Manufacture de Sèvres, c'est une preuve de son importance scientifique au point de vue céramique.



RECHERCHES SUR LES QUANTITÉS DE
MATIÈRES FERTILISANTES
NÉCESSAIRES À LA CULTURE INTENSIVE DE LA POMME DE TERRE

Par **M. Aimé Girard**

(Suite et fin). (1)

Tout d'abord, il convient de faire remarquer qu'à l'époque de la maturité, toutes les feuilles de la touffe se détachant des tiges, retombent sur le sol, y pourrissent et rendent par conséquent à celui-ci toute la matière fertilisante logée dans leurs tissus. C'est là, en dehors de la question d'enrichissement des tubercules, une des raisons qui doivent faire considérer l'arrachage des plantes encore vertes ou partiellement vertes comme une coutume absolument défectueuse ; les quantités d'azote et de potasse surtout que les feuilles contiennent sont considérables, souvent elles représentent le tiers de la consommation totale faite par la plante et leur intervention à la culture prochaine ne doit pas être négligée.

C'est, d'autre part, une coutume très fâcheuse que celle de brûler les tiges sur le champ, après l'arrachage. Sans doute, on retrouve bien ainsi dans les cendres l'acide phosphorique et la potasse, mais tout l'azote est perdu. Or, la quantité de cet élément fertilisant que renferment les tiges est importante ; en moyenne, elle est de 27 kilos à l'hectare, ce qui, au prix de 1 fr. 50 le kilogramme, équivaut à une perte qui dépasse 40 francs, à 1 hectare également.

Les tiges doivent donc être soigneusement rerecueillies et jointes aux fumiers ; là elles se transforment rapidement et les éléments fertilisants qu'elles ont exportés du champ s'y retrouvent bientôt à l'état assimilable.

A Joinville-le-Pont, M. Lachouille, régisseur de la ferme de la Faisanderie, en a fait, pendant plusieurs années, la litière des 500 moutons que comptait son troupeau et il en obtenu un fumier particulièrement riche.

Ce serait donc une erreur que de considérer les matières fertilisantes absorbées par les feuilles et par les tiges comme réellement perdues pour l'exploitation ; naturellement pour les feuilles, artificiellement pour les tiges, elles doivent rester à la ferme, et c'est en somme aux quantités absorbées par les tubercules seuls que doit se borner l'exportation des engrais délivrés au sol.

La réduction que subissent, lorsqu'il en est ainsi,

(1) Voir *Mercure Scientifique*, mars et avril 1898.

les chiffres précédents, est considérable ; si l'on se reporte au tableau que j'ai précédemment donné des quantités consommées par les diverses parties de la plante, on voit que l'exportation se limite alors aux chiffres ci-dessous :

	Azote	Acide phosphorique	Potasse
	kilogr.	kilogr.	kilogr.
Richter's Imperator . . .	112,30	27,87	183,80
Géante bleue	106,90	26,59	204,00
Red Skinned	114,00	21,72	195,50
Idaho	118,50	27,72	194 90
Institut de Beauvais . . .	95,80	19,57	147,50
Charolaise.	109,80	21,26	165,30
Chardon	107,10	34,19	202,60
Oelbe rose.	122,00	23,63	173,20
Moyennes	110,80	25,31	183,35

En étudiant les chiffres qui précèdent, on est conduit à faire, au sujet des quantités de matières fertilisantes exigées par les grosses récoltes de pommes de terre, quelques observations intéressantes.

En ce qui concerne les quantités d'azote exportées par les tubercules, on reconnaît ainsi que ces quantités varient peu, quelle que soit la variété cultivée ; cette quantité, sauf deux exceptions (Institut de Beauvais = 95,88 kg. et Gelbe rose = 122 kilogrammes), reste généralement comprise entre 105 et 120 kilogrammes à l'hectare.

L'exportation de l'acide phosphorique est, relativement, faible ; elle ne représente pas, en moyenne, plus de 25,31 kg. à l'hectare et l'on peut se demander, par suite, si les grandes quantités de phosphate employées jusqu'ici par la culture et qui, généralement, représentent 100 ou 150 kilogrammes d'acide phosphorique, sont réellement nécessaires. Mais, à ce sujet, il faut se garder de tirer une conclusion trop hâtive. La pratique jusqu'ici a semblé justifier cet emploi et l'on sait qu'en certaines circonstances on voit, par suite d'une influence encore inexpliquée, la présence des superphosphates, alors même que ceux-ci ne sont pas absorbés par les plantes, entraîner une utilisation plus importante des autres éléments fertilisants.

La consommation de la potasse par la pomme de terre est au contraire considérable ; les quantités qu'en exporte la récolte des tubercules sur un hectare s'élèvent en moyenne à 183 kilogrammes. Ce chiffre suffirait à montrer combien est grande l'influence des composés potassiques sur le développement de cette plante ; mais, en comparant entre eux les chiffres correspondant aux huit variétés étudiées, on trouve de cette influence une démonstration décisive.

D'une manière générale, en effet, et sans tenir compte de la richesse en fécule de récoltes obtenues en des années différentes et sous des conditions météorologiques différentes aussi, on peut considérer les quatre premières variétés : Richter's Imperator, Géante bleue, Red Skinned et Idaho comme des variétés à grande richesse, les quatre autres, Institut de Beauvais, Charolaise, Chardon et même Gelbe rose comme des variétés à richesse moyenne.

Or, on voit, d'après les résultats fournis par l'analyse, les premières consommer, par hectare et pour les tubercules seuls, 195 kilogrammes de potasse en moyenne, tandis que pour les secondes, cette consommation ne dépasse pas 172 kilogrammes. La différence est de 23 kilogrammes par hectare. Et si, aux quantités exportées par les tubercules, on joint celles que l'analyse fait reconnaître dans les feuilles et dans les tiges, la différence devient plus marquée encore. C'est au chiffre moyen de 357 kilogrammes par hectare que s'élève, pour les variétés à grande richesse, le poids de potasse nécessaire à la plante entière, alors que, pour les variétés à richesse moyenne, ce poids se limite à 306 kilogrammes ; la différence est de 51 kilogrammes par hectare.

L'influence des composés potassiques sur la richesse en fécule des pommes de terre, au sujet de laquelle on rencontre des opinions si opposées, me semble être définitivement établie par cette observation.

En terminant cette étude, il m'a semblé intéressant de comparer les dépenses en engrais qu'exige la culture de la pomme de terre à grand rendement et à grande richesse à celles auxquelles la culture de la betterave fourragère a, dès longtemps, habitué nos cultivateurs.

Des chiffres que MM. Muntz et Ant. Ch. Girard ont adoptés dans leur *Traité des engrais*, comme représentant la moyenne des observations faites par divers expérimentateurs sur la culture de la betterave fourragère, il résulte qu'une récolte de 50.000 kilogrammes à l'hectare exporte par ses racines :

90 kilos d'azote.
40 — d'acide phosphorique.
215 — de potasse.

alors que, ainsi que je viens de l'établir, une récolte de 35.000 kilogrammes de pomme de terre riche, de la variété Richter's Imperator, par exemple, exporte par ses tubercules, à l'hectare :

112kg,3 d'azote.
27kg,9 d'acide phosphorique.
138kg,8 de potasse.

Si, partant de ces données, on met en parallèle, d'un côté, une bonne récolte de 50,000 kilogrammes de betterave fourragère, d'un autre, une bonne récolte de 30,000 kilogrammes de pomme de terre riche exportant par ses tubercules,

96kg,2 d'azote.
23kg,7 d'acide phosphorique.
157kg,4 de potasse.

on voit, qu'au point de vue de la dépense en engrais la betterave a exigé, il est vrai, 6,2 kg. d'azote en moins que la pomme de terre, mais a exigé aussi 16,3 kg. d'acide phosphorique et 57,6 kg. de potasse en plus que celle-ci.

Si, en face de ces dépenses, on considère les prix de vente de 50,000 kilogrammes de betteraves à 16 francs la tonne, soit 800 francs et de 30,000 kilogrammes de pommes de terre à 32 francs soit 960 francs, d'où résulte une différence de 160 francs

à l'hectare, on est conduit à regarder, au point de vue des dépenses en engrais, la culture intensive de la pomme de terre riche et à grand rendement comme plus rémunératrice que celle de la betterave fourragère.

CHEZ LES VINAIGRIERS ALLEMANDS

(Bull. Assoc. belge des vinaigriers.)

L'Association des vinaigriers allemands a adressé au chancelier de l'Empire une pétition, dans laquelle elle prie le gouvernement d'introduire dans le nouveau traité de commerce avec l'Angleterre un droit d'entrée de 8 marks = 10 francs par 100 kilogrammes sur l'acétate de chaux à 80-82 %.

Déjà, depuis longtemps, le vinaigre d'alcool souffrait de la concurrence de l'acide acétique dans l'industrie. Mais, depuis quelques années, cette concurrence se fait également sentir dans la consommation.

En 1897, on a introduit en Allemagne 9 000 000 de kilogrammes d'acétate de chaux, ce qui équivaut à 4 1/2 millons de kilogrammes d'acide acétique à 100°. Cette importation s'est faite en plus grande partie des États-Unis, et l'on vient d'ériger en Russie, en Bosnie et Galicie en de grands établissements pour la carbonisation du bois, dans lesquelles on fait, comme produit secondaire, l'acétate de chaux.

Il est donc à craindre que l'importation de l'acétate de chaux augmente dans de fortes proportions, et que la vente du vinaigre fermenté devienne de plus en plus difficile.

C'est pourquoi les vinaigriers allemands demandent la protection.

La Chambre de commerce de Berlin refuse de soutenir la pétition en question, en faisant valoir la grande importance de l'acide acétique pour l'industrie et pour l'exportation, et le peu d'importance de ce produit pour la consommation. Les vinaïgriers répondent que les droits payés seraient remboursés à l'exportation et que l'emploi de l'acide acétique en consommation est très sensible, parce qu'il n'est plus possible de transporter à de longues distances le vinaigre d'alcool, tandis que l'acide acétique se transporte à très bon compte. En outre, les vinaigriers parlent du danger de l'acide acétique concentré et publient trente-cinq cas, parmi lesquels quinze morts, d'accidents par l'acide acétique, survenus ces dernières années. TIMMERMANS.

Note de la Rédaction.— Sans vouloir nous immiscer dans les choses d'Allemagne, nous pouvons bien dire que les vinaigriers d'alcool allemands ne sont pas au courant des prix de revient de l'acide acétique chez eux.

Actuellement, l'acétate de chaux gris, américain ou allemand, vaut 19 francs les 100 kilogrammes en Allemagne ; c'est un prix excessivement bas, qui ne permet pas aux carbonisateurs de bois de joindre les deux bouts.

Or, l'acétate de chaux, décomposé à la façon allemande par l'acide sulfurique, ne donne, après distillation et rectification, que la moitié en acide acétique bon goût ; l'autre moitié étant impropre à la consommation. Dans ces conditions, le prix de revient à l'usine, de l'acide acétique bon goût 80 % est de 55 francs les 100 kilogrammes. Il est vendu en gros à 60 francs pour le moment, ce qui fait un prix de revient brut de 6 francs par 100 kilogrammes de vinaigre à 8°.

Or, pour faire la même quantité de vinaigre d'alcool, il ne faut que pour 3 francs à 3 fr. 25 d'alcool en Allemagne.

D'où il résulte que le vinaigre d'acide acétique coûte, en Allemagne, au moins 70 % de plus que le vinaigre d'alcool.

Nous pouvons, du reste, voir en Belgique que ce n'est pas l'acide acétique, mais le vinaigre d'*alcool* allemand qui est importé en quantités notables. Si, réellement, l'acide acétique était meilleur marché que le vinaigre d'alcool, nos confrères allemands s'empresseraient d'en fabriquer ! H. IMHOFF.

LE TABAC DU PARAGUAY

(Journal of the Society of Arts).

Depuis 1893, le prix du tabac paraguayien est en décroissance constante, et même, en 1895, il a été tellement bas, que la culture était devenue sinon impossible, du moins très hasardeuse. Aussi, la récolte de 1896 n'a pas sensiblement dépassé les besoins locaux. Il convient de faire remarquer, cependant, que les prix commencent à s'élever et, actuellement, la *pilto* (feuille de qualité inférieure) vaut 2 fr. 40 *l'arroba* (env. 12 kg.), tandis que la *para* (feuille de qualité supérieure) se paye 6 fr. 25. Au point de vue de la qualité, on distingue sept variétés de feuilles qui sont, dans l'ordre de leur valeur : *pilto*, *medio*, *regular*, *buena*, *doble*, *pinton*, *para*. Le produit paraguyien ne parvient pas, en dépit de multiples efforts, à trouver un bon débouché en Europe, à cause surtout des méthodes défectueuses de séchage et de travail des feuilles. Il arrive fréquemment, que des chargements entiers de tabac provenant du Paraguay sont refusés, à cause des mauvaises conditions des feuilles : elles sont mal préparées, mal assorties et bien souvent mélangées à du sable. Et pourtant, le Paraguay est un pays qui se prêterait très bien à la culture du tabac, tant au point de vue de la constitution du sol, qu'au point vue des conditions climatériques ; certaines parties même, de l'avis de personnes compétentes, ne le cèdent en rien aux régions de Cuba qui produisent les meilleures qualités de tabac. Il y a un an environ, le gouvernement paraguayien avait chargé deux cultivateurs cubains d'introduire les méthodes de culture suivies à Cuba, et, dans ce but, il leur avait abandonné une plantation située aux environs de Villa Rica. Quoique la récolte obtenue fût petite, le produit récolté avait de grandes analogies avec le tabac de Vuelta Abajo (Cuba). — En 1895, le Paraguay avait exporté 2,151,900 kilogr. de tabac.

LA PRÉPARATION DE LA VANILLE

(*Imperial Institute Journal*)

Dans la plus grande partie des plantations de sucre de l'Ile de la Réunion, on cultive la vanille sur une plus ou moins grande échelle, et, dans un certain nombre de districts, il existe de grands fermiers qui ne s'occupent que de cette culture.

On attache une attention toute particulière au séchage de la gousse au moyen du chlorure calcique. Le point essentiel, dans le traitement auquel on soumet la vanille, est d'obtenir un produit résistant, et de développer en même temps l'arome qui en fait la valeur.

Le succès de ces manipulations dépend, en grande partie, de l'état de maturité des gousses. Arrachées trop tôt, elles sont, après dessiccation, minces et pauvres, se conservent mal, et leur arome n'est que faiblement développé ; cueillies trop tard, elles sont bien développées, possèdent une forte odeur, mais elles sont cassantes et perdent ainsi beaucoup de leur valeur commerciale. En thèse générale, les fruits sont mûrs lorsque leurs parties inférieures commencent à jaunir, et, alors, le premier traitement auquel on les soumet est l'action de l'eau chaude. Le jour même de la cueillette, ou, au plus tard, le lendemain, les gousses, réunies en bottes assez serrées, sont enfermées dans des caisses en étain doublées de laine, et ces caisses sont placées dans des fûts, dans lesquels on verse une quantité d'eau chaude suffisante pour les recouvrir entièrement ; pour empêcher un refroidissement trop rapide, le tout est entouré de sacs. Le lendemain matin, les fruits sont retirés de ce bain, et exposés, pendant un certain temps, à l'action de l'air. Ils sont ensuite enroulés dans une couverture de laine, mis dans des caisses en bois et exposés, pendant deux ou trois jours, en pleine lumière solaire. Vient alors l'opération la plus importante, le séchage proprement dit. Anciennement, cette opération se faisait dans des étuves à air chaud, mais elle entraîne une perte en matières aromatiques et nécessite, en outre, une trop forte dépense de travail. Actuellement on a recours au chlorure calcique, et voici comment on procède.

L'opération est faite dans des caisses en fer galvanisé pourvues d'une porte fermant hermétiquement. Chacune de ces caisses renferme onze tiroirs, dont l'inférieur et le sixième sont destinés à recevoir les plateaux contenant le chlorure calcique (environ 18 kg.), les autres recevant la vanille (environ 47 kg.). Il faut veiller surtout à ce que le bois sur lequel repose la vanille ne renferme aucune substance odorante, résines, etc., car la vanille absorbe très avidement ces produits.

Les tiroirs chargés, on ferme la porte, mais tous les deux ou trois jours la vanille est soigneusement examinée, et le chlorure renouvelé, s'il y a lieu. Au bout de 25 à 30 jours, l'opération du séchage est terminée.

Lorsque la vanille a été imparfaitement desséchée, elle se conserve mal et favorise le développement de petits vers. Trop fortement desséchée, elle se conserve bien, mais elle est trop fragile, et, par suite, sa valeur est moindre. Ce n'est que l'expérience qui peut indiquer à quel moment précis la vanille a acquis le degré de sécheresse voulu Ce point atteint, la vanille est étalée sur de petits rayons, dans une salle bien aérée, ou elle reste plusieurs jours, avant de passer dans des caisses en étain, dont chacune en reçoit environ 25 kg. Elle y séjourne plusieurs semaines ; tous les deux ou trois jours elle est examinée, et tout défaut qui aurait pu se produire est soigneusement enlevé. Finalement, elle est soumise à un lavage. A cet effet, 20 kg. de vanille sont jetés dans 27 litres d'eau parfaitement pure et chauffée à 60° C ; après ce bain, les gousses, légèrement essuyées et séchées à l'ombre, sont assorties et classées suivant la longueur et le degré de finesse, réunies en petites bottes et enfermées dans des caisses en étain à couvercle, chaque caisse contenant 4 à 5 kg Mais, même alors, la vanille n'est pas encore jugée en état de supporter le transport par mer, et elle est encore surveillée pendant un mois Toute gousse présentant la moindre trace d'humilité est immédiatement enlevée. Quant aux gousses avariées, elles subissent un traitement spécial et sont alors vendues comme produits de qualité inférieure.

LA FABRICATION

DE LA COCAINE AUX INDES

(*Imperial Institute Journal*)

On commence à cultiver le coca (Erythroxylon coca), sur une grande échelle, dans le gouvernement de Madras. C'est en 1870 que le jardin botanique de Kew avait introduit la plante à Ceylan, et il est probable que les plants cultivés à Madras proviennent de la même source. Ce pays se prête, du reste, admirablement à la culture du coca, et il n'y aurait aucune difficulté à isoler l'alcaloïde, la cocaïne, dans les vastes laboratoires que possède le département médical. En 1890, lorsque le premier rapport touchant cette question a été présenté, le prix du chlorhydrate de cocaïne s'élevait à 20 shillings l'once (25 fr. les 28 1/3 gr.); mais, d'un autre côté, par suite de la demande locale très restreinte — à peine trois livres par an, — le gouvernement n'a pas cru devoir entreprendre des essais en vue de la fabrication du chlorhydrate de cocaïne dans le pays même. Comme les expériences faites trois ans plus tard, à Sikkim, n'ont point donné des résultats favorables, on a abandonné l'idée première de la culture rationnelle du coca. Mais, en 1894, le gouvernement de Madras a été sollicité de nouveau et invité à faire faire des expériences de culture dans les régions basses du Nilgiris, les essais faits à Sikkim n'ayant pas réussi, à cause de la trop grande altitude de cette région et à cause du climat défavorable à ce genre de culture. Aussi, le gouvernement, tout en émettant l'avis que les demandes locales sont restreintes pour justifier la fabrication de la cocaïne, avait ordonné de procéder à une série d'expériences. Les

résultats que l'on vient de publier sont très satisfaisants, et le rapport rédigé par les savants attachés aux jardins botaniques du Nilgris est très favorable à tous les points de vue; de sorte que le gouvernement de Madras — les demandes locales ayant fortement augmenté en ces derniers temps — estime qu'il serait de l'intérêt des colons de s'occuper activement de la culture du coca.

On peut se faire facilement une idée de l'énorme consommation de cocaïne, si l'on considère que le Pérou et la Bolivie produisent annuellement 22 1/2 millions de livres de feuilles sèches, ce qui représente sensiblement 55,000 livres de cocaïne.

Certes, deux produits synthétiques tiennent également le marché, mais il n'est pas aisé de dire jusqu'à quel point ils peuvent suppléer l'alcoïde naturel.

Il est certain que la cocaïne indienne, fabriquée avec toutes les précautions voulues et tous les soins désirables, trouvera en Europe un débouché, et pourra lutter avec avantage contre le produit de l'Amerique du sud.

LA FABRICATION
DES VINS MOUSSEUX EN ALLEMAGNE

(Journal of the Society of Arts).

La fabrication des vins mousseux a acquis en Allemagne un si haut degré de perfectionnement, que les vins allemands sont en tout point comparables aux meilleures marques des vins de Champagne fabriqués en France ; à cela s'ajoute encore leur prix beaucoup plus bas. La valeur des vins mousseux exportés par l'Allemagne a atteint, pour les onze premiers mois de l'année 1896, le chiffre de 2,500,000 francs contre 2,375,000 francs pour l'année 1895, les produits exportés étant dirigés surtout sur l'Angleterre, l'Amérique et la Belgique. L'opinion, autrefois très répandue, que les vins de Champagne sont des produits naturels, tandis que les vins mousseux constituent des produits artificiels, cette opinion, dit le vice-consul anglais à Cologne, doit être complètement abandonnée aujourd'hui. Certes, dans les deux cas, l'art intervient pour une grande part; mais, dans les deux cas, c'est la méthode française qui est suivie. L'introduction de cette méthode en Allemagne a été favorisée par le fait que les plus grandes fabriques de Champagne sont, en partie, entre les mains d'Allemands (Heidsik, Rœderer) ou, du moins, sont dirigées par des Allemands.

Toute les variétés de raisins peuvent être utilisées pour la fabrication des vins mousseux ; ils doivent être pressés immédiatement après la vendange, afin que la matière colorante demeure dans la peau. Après le pressage, le moût est mis en fûts pour subir la fermentation. Vient ensuite l'opération de la cuvée et le vin est versé dans les bouteilles, chaque bouteille recevant, en outre, une certaine quantité de sucre, dans le but de provoquer, dans les bouteilles mêmes, une seconde fermentation, qui a pour effet la formation d'acide carbonique et d'alcool. Les bouteilles sont placées dans les caves, de telle manière que le dépôt qui se forme peu à peu puisse gagner le fond, ce qui exige plusieurs années, après quoi on leur donne une autre position pour que le dépôt quitte le fond et s'attache au bouchon. Lorsque ce point est atteint, on procède à l'opération finale, et, ici, on peut observer une division très rationnelle du travail.

Le dégageur enlève les bouchons ; la pression due à l'acide carbonique projette le dépôt formé; l'opéreur mesure la quantité de liqueur à ajouter à chaque bouteille, le recouleur remplit les bouteilles avec du vin clair, le boucheur les bouche avec un nouveau bouchon, que le ficeleur, d'abord, et le ficeleur au fil de fer ensuite, fixent avec de nouvelles ligatures.

Un facteur tout à fait important, dans la fabrication des vins mousseux est la préparation de la liqueur, car c'est celle-ci, en définitive, qui communique au vin ses propriétés caractéristiques. Chaque sorte exige une liqueur spéciale dont le choix dépend, d'ailleurs, du goût du consommateur et du prix du vin. Quant à la composition de cette liqueur, elle constitue un secret de fabrication.

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION DES EXTRAITS DE VIANDE

(Pharmaceutische Centralhalle) vol. XXXVIII, p. 869.

Suivant les dernières recherches d'un grand nombre d'auteurs, les différents extraits de viande ont une grande valeur nutritive, puisqu'ils renferment de 22 à 37 % d'albumoses et de peptones.

Bruylants a récemment confirmé les résultats obtenus par les autres chimistes, et voici la marche analytique qu'il a adoptée.

Analyse qualitative.

1° *Recherche des albumoses.* — On épuise l'extrait de viande par l'alcool à 80 % et le résidu, dissous dans l'eau, est traité par du sulfate ammonique. L'ammoniaque est chassée par du carbonate barytique et la solution ainsi obtenue, décolorée au noir animal, sert pour les réactions caractéristiques des albumoses. Le sulfate ammonique, le tannin, le ferrocyanure potassique et l'acide acétique, l'acide picrique, l'acétate plombique y produisent des précipités ; une solution alcaline de sulfate cuivrique donne naissance à une coloration pourpre; le réactif de Millon développe une coloration rouge.

2° *Recherche des peptones.* — La solution obtenue à l'aide d'alcool à 80 % est évaporée à sec, et le résidu, repris par le moins possible d'alcool à 80 %, est additionné, peu à peu, d'alcool absolu en quantité telle, que la liqueur ait une richesse alcoolique de 93 à 94 %. Au bout de 24 heures, le précipité formé est jeté sur un filtre et soumis, une seconde fois, au même traitement Finalement, le précipité est lavé et traité par le sous-acétate plombique; la liqueur, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, est décolorée au noir animal et soumise à l'action de réactifs

spéciaux : tannin, iodure mercurico-potassique, acide phospho-tungstique, etc.

Analyse quantitative. — L'auteur s'est surtout appliqué à effectuer la séparation et le dosage des différentes combinaisons azotées et, à cet effet, il s'est servi avec avantage d'un traitement approprié à l'alcool. L'alcool à 40 °/₀ précipite la gélatine, l'alcool à 80 °/₀ élimine les albumoses, l'alcool à 93-94 °/₀ met en liberté les peptones ; ces différents précipités sont purifiés au préalable. En procédant de cette manière, l'auteur s'est assuré que les différents extraits de viande (Liebig, Kemmerich, Bovril), renferment une forte proportion de combinaisons albuminoïdes, ce qui fait que ces extraits ont une réelle valeur nutritive.

Tout dernièrement, Denaeyer a combattu les conclusions de Bruylants et celles des autres auteurs. A l'appui de sa manière de voir, il prétend que toutes les albumoses et, par conséquent, tous les extraits de viande à albumoses ou à peptones, sont précipités à froid par l'acide nitrique ; or, les extraits de Liebig, Kummerich, Bovril ne donnent pas le moindre précipité. Il s'appuie aussi sur l'absence de la réaction du biuret pour dire que ces extraits ne renferment pas de véritables peptones, le précipité produit par l'alcool étant dû à la gélatine.

Denaeyer dénie donc aux extraits de viande toute valeur nutritive ; seules, les préparations Bovril ont, d'après lui, une certaine importance à ce point de vue, parce qu'elles renferment de la poudre de viande, facilement reconnaissable au microscope. L'extrait Liebig ne renfermerait pas la moindre trace d'albumine.

En résumé donc, Denaeyer considère les matières azotées précipitées par l'alcool comme étant de la gélatine, tandis que, pour Bruylants, ces matières sont composées d'albumoses et de peptones,

SUR UNE VARIÉTÉ DE SOIE ARTIFICIELLE

(*The Trade Journal's Rewiev.*)

La nitrocellulose, substance éminemment inflammable, a été, jusqu'à présent, le point de départ de la préparation de la soie artificielle. Pour la rendre moins dangereuse, on a proposé de la dénitrer, et différents procédés ont été mis en avant. Rudolph Langhau recommande de l'abandonner entièrement, et de la remplacer par une solution de cellulose dans l'acide sulfophosphorique. A cet effet, on imprègne la cellulose d'acide phosphorique à 33 °/₀, additionné du quart de son poids d'acide sulfurique monohydraté. Lorsque les fibres cellulosiques commencent à gonfler, on pétrit la masse formée avec de l'acide sulfurique déshydraté, jusqu'à ce qu'elle forme une pâte visqueuse bien homogène. On ajoute alors de l'acide phosphorique concentré qui transforme la pâte en un liquide dense, sirupeux et qui peut être facilement étiré en fils minces. La cellulose, en solution acide, présente l'inconvénient de se transformer en sucre ; pour obvier à cet inconvénient, Langhau recommande d'additionner la masse dont il a été question plus haut, soit d'acide phosphorique à 45 °/₀, soit de glycérine.

L'ORTHOFORME

(*Pharmaceutical Journal.*)

L'orthoforme a été découvert par Einhorn et Heinz dans le cours de leurs recherches ayant pour but la découverte d'une combinaison possédant les propriétés anesthésiques de la cocaïne, sans en présenter les propriétés toxiques. Se basant sur l'observation qu'un grand nombre de substances de la série aromatique, telles que le bleu de méthylène, possèdant des propriétés anesthésiques, ces auteurs ont dirigé leurs recherches dans cette voie, et ils ont réalisé la synthèse d'un grand nombre de combinaisons présentant cette action physiologique plus ou moins développée. Neumayer a trouvé que deux de ces corps nouveaux sont particulièrement énergiques sous ce rapport. Ce sont : l'éther p-amido m-oxybenzoïque méthylé, ou orthoforme, et l'éther m-amido p-oxybenzoïque méthylé, corps qui ont une réaction légèrement basique et qui ne se dissolvent que faiblement dans l'eau, mais dont les sels, les chlorures notamment, sont aisément solubles. Les bases, aussi bien que les sels, exercent une action bienfaisante dans les cas d'ulcères tuberculeux du larynx, de cancers de la langue et d'autres affections analogues : déjà, au bout de dix à quinze minutes, ils produisent un soulagement marqué qui se maintient 12 à 24 heures. Mais, tandis que la cocaïne produit l'anesthésie locale des muqueuses intactes, l'orthoforme, dans les mêmes conditions, semble être inactif.

Dans le cas d'un ulcère gastrique, Neumayer avait prescrit 25 centigrammes d'orthoforme dans 20 grammes d'eau et, pendant trois heures, la douleur a été calmée ; le traitement a été continué pendant quatre jours consécutifs, suivi toujours du même effet favorable, mais, le cinquième et le sixième jour, l'orthoforme a été supprimé et la douleur réapparut. Après le sixième jour, la douleur a été calmée pendant un laps de temps variant de trois à six heures, selon la quantité de substance absorbée. D'un autre côté, ni l'orthoforme, ni ses combinaisons salines, introduits dans l'économie, n'étaient suivis d'aucun effet dans le cas de diverses affections nerveuses. Un grand nombre d'autres essais ont permis à Neumayer de conclure que l'orthoforme n'a qu'une action locale dans le cas d'ulcères, de plaies, de brûlures, etc.

Il n'est pas probable, par conséquent, que l'orthoforme soit appelé à remplacer la cocaïne, mais il peut être employé concurremment et simultanément avec cette dernière. Pendant que la cocaïne, appliquée sur des muqueuses intactes, produit une anesthésie de courte durée, l'orthoforme agit efficacement et longtemps dans le cas de membranes blessées. Pris à la dose de 3 à 4 grammes, l'orthoforme

ne détermine aucun accident toxique, et ce n'est que dans quelques cas isolés que ce produit, et notamment le chlorhydrate, laisse, à l'arrière-bouche, une sensation désagréable qui, du reste, disparaît bientôt.

LA CULTURE DES ORANGES AU MEXIQUE

(*Journal of the Society of Arts.*)

Les orangers du Mexique appartiennent au genre *citrus* de la famille des Aurantiacées, et parmi les fruits, dont on connaît une cinquantaine de variétés, il n'y a guère que trois espèces qui se trouvent dans le commerce : l'orange douce, l'orange de Chine et l'orange amère.

L'orange de Chine est un petit fruit sphérique, légèrement aplati au sommet, d'un jaune foncé, mince et d'une saveur exquise ; l'arbre dont elle provient est de dimensions restreintes, ses feuilles sont petites et ressemblent à celles du myrte. L'orange amère est plus grosse et plus épaisse ; l'arbre qui la porte est volumineux, à bois dur, à feuilles lancéolées et d'un vert éclatant.

Peu de pays offrent, au même degré que le Mexique, autant d'avantages naturels pour la culture de l'oranger ; aussi, il n'est pas surprenant que cet arbre y soit cultivé sur une grande échelle et entouré de soins tout particuliers. Rien qu'à Montemorelos et à Linarès on a planté, pendant les trois dernières années, plus de 50.000 arbres.

Il est vrai que le peuple mexicain est très friand de l'orange, dont il consomme d'énormes quantités. En ce qui concerne les autres parties de l'arbre, elles sont aussi largement utilisées, et notamment les feuilles sont employées par la classe pauvre et les Indiens de la population, qui en font un breuvage, une sorte de thé. Les fruits, qui ne sont pas considérés assez bons pour la vente, et dont le prix, par conséquent, est très minime, servent à fabriquer un vin à bon marché. Mais on pourrait obtenir bien d'autres produits encore, tels que l'eau distillée des fleurs, l'acide citrique du zeste, une huile de l'écorce, l'huile essentielle des feuilles, des fleurs et des fruits précoces.

La culture de l'oranger demande beaucoup de soin et une surveillance constante. Au mois de mai, on procède aux travaux préparatoires, on choisit les graines les plus vigoureuses provenant des meilleurs fruits, on les trempe dans l'eau tiède pendant 12 à 20 heures et on les met en terre ; dans ces conditions, la plantule apparaît déjà au bout du quinzième au vingtième jour. Les semis sont énergiquement arrosés tous les deux jours, dans le cas, évidemment, où les pluies font défaut, mais, une fois que la jeune plante est formée, un arrosage journalier devient nécessaire ; on a soin, toutefois, de diminuer peu à peu la quantité d'eau, à mesure que la plante devient plus âgée. Lorsque les arbres ont atteint le développement voulu, c'est-à-dire au bout de quatre à cinq ans, on scie les branches mortes et malades et la plaie est recouverte de goudron et de cire.

L'époque de la récolte varie beaucoup suivant le climat et la position du terrain sans culture ; dans certaines régions, elle a lieu au mois de juillet et se poursuit jusqu'au mois de septembre et même jusqu'au mois de décembre ; dans d'autres, au contraire, elle n'a lieu que vers la mi-novembre. Le rendement n'est pas le même partout, car il dépend d'un grand nombre de facteurs, parmi lesquels la nature du sol, le climat, la pluie, etc., jouent un rôle important. En moyenne, chaque arbre produit 800 oranges par an, ce nombre s'élève ou 1 700 à 2 200 dans les régions privilégiées, mais il est certain, qu'avec tous les avantages naturels dont jouit le Mexique, un arbre pourrait donner cinq à huit mille fruits.

L'INDUSTRIE VINICOLE AUX ÉTATS-UNIS

(*Journal of the Society of Arts*).

La valeur des vins importés aux Etats-Unis, en 1897 a atteint la somme de 34 300 000 francs (contre 35 525 000 en 1896), presque la moitié de cette somme se rapportant aux vins de Champagne et à d'autres vins mousseux. C'est à la France que revient la première place au point de vue des vins importés, la seconde place est occupée par l'Allemagne, suivie, d'assez loin, par l'Italie. Mais, d'un autre côté, la production de vins aux Etats-Unis même, et tout particulièrement en Californie, a pris un développement tel, que des quantités de vins considérables en sont aujourd'hui exportées : en 1896, la valeur des produits exportés a été de 33 730 000 de francs, elle s'est élevée à 35 millions de francs, en 1897.

Il y a actuellement, aux Etats-Unis, cinq régions vinicoles : la région orientale, la région moyenne, la région occidentale, la région méridionale et la région du Pacifique. C'est en Californie que la culture de la vigne est la plus intense ; cette région produit annuellement au moins 54 millions de litres de vins, qui commencent à être fort appréciés du public. On y produit non seulement des vins rouges et blancs de toutes marques, mais aussi des eaux-de-vie, et même des vins mousseux.

La viticulture a été introduite en Californie par les moines franciscains, mais ce n'est que dans ces derniers temps qu'elle a acquis une réelle importance.

BIBLIOGRAPHIE

Les Nouveautés chimiques pour 1898, par C. Poulenc, docteur ès sciences. 1 vol. in-8 de 248 pages avec 117 figures, 4 francs. Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille (près du boulevard Saint-Germain), à Paris.

Ce volume, où sont méthodiquement passés en revue les nouveaux appareils de laboratoire et les

méthodes nouvelles de recherches appliquées à la science et à l'industrie, rendra de grands services aux chimistes, en raison de l'extension toujours croissante que prennent les publications françaises et étrangères de chimie pure et appliquée.

Le plan de cette revue des applications nouvelles de la chimie et de la physique reste le même que celui adopté pour les années 1896 et 1897.

On a rangé, dans un premier chapitre, tout ce qui a un caractère de généralité, comme la mesure des températures, le chauffage, l'éclairage, la détermination de certaines constantes physiques, la densité, les points de fusion, les indices de réfraction, etc. C'est dans ce chapitre que se trouvent décrits le four à moufle de M. E. Damour et le dilatamètre de M. Le Châtelier, le dispositif pour la détermination des points de fusion de M. Vandevyrer, etc.

L'auteur a donné une large place aux appareils à production d'acétylène qui, plus ingénieux les uns que les autres, tendent à rendre de plus en plus pratique cette lumière, appelée à un très grand succès.

Dans le second chapitre, on a réuni tous les appareils de manipulation chimique proprement dite, dont la disposition nouvelle est de nature à faciliter des opérations longues et fastidieuses (appareils d'extraction, de distillation, de filtration, appareils à faire le vide et l'air comprimé, appareils de petite mécanique).

Le troisième chapitre a été traité de la façon la plus large, en raison de son importance capitale ; c'est le chapitre de l'analyse appliquée aux corps solides, liquides ou gazeux.

Le quatrième chapitre est consacré aux appareils

d'électricité basés sur une réaction chimique. Enfin, dans le cinquième chapitre ont été rassemblés tous les appareils intéressant la bactériologie.

Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par C. Crinon, Directeur du *Répertoire de pharmacie* et des *Annales de chimie analytique* 5e édition. Chez MM. Rueff et Cie, 106, boulevard Saint-Germain, Paris. Prix : 4 francs cartonné.

La cinquième édition que vient de publier M. Crinon de sa *Revue des Médicaments nouveaux* constitue, comme les précédentes éditions, une sorte de répertoire de tous les médicaments introduits dans la thérapeutique depuis une dizaine d'années. En ce qui concerne ceux de ces médicaments qui n'ont eu ou ne doivent avoir qu'une existence éphémère, l'auteur se contente de les signaler et de leur consacrer quelques lignes ; en général, les développements donnés à chaque article sont proportionnés à l'importance réelle ou présumée de la substance à laquelle l'article est consacré.

Parmi les médicaments récemment introduits dans cette nouvelle édition, nous devons signaler : l'*Actol*, l'*Anilipyrine*, l'*Apolysine*, l'*Argonine*, la *Benzacétine*, le *Bismal*, le *Chinosol*, le *Chlorosalol*, le *Citrophène*, la *Crésochyne*, la *Cryofine*, les *Eucaïnes A et B*, l'*Euquinine*, la *Formopyrine*, la *Glucine*, le *Glutol*, l'*Hémol*, l'*Holocaïne*, l'*Hydrargyrol*, l'*Hydrargyroseptol*, l'*Ichtalbine*, l'*Iodothyrine*, l'*Itrol*, l'*Orphol*, l'*Orthoforme*, l'*Ovarine*, les *Phosphate* et *Phosphite de gaïacol*, le *Pyramidon*, la *Pyrantine*, la *Saliformine*, le *Sanoforme*, la *Somatose*, la *Tannalbine*, les *Tannoformes*, la *nouvelle Tuberculine de Koch* et le *Xéroforme*.

Nous mentionnerons aussi l'article ayant pour titre: *Aldéhyde formique*, qui a été complètement refait et mis au courant des derniers travaux de ceux qui ont étudié ce corps.

Quant au plan de l'ouvrage, il est resté le même ; l'auteur indique sommairement et successivement le mode de préparation, les propriétés physiques et chimiques, l'action physiologique, les vertus thérapeutiques de chaque médicament, ainsi que les formes pharmaceutiques qui se prêtent le mieux à l'administration et les doses auxquelles il peut être prescrit.

Ce petit volume de 400 pages s'adresse aux médecins aussi bien qu'aux pharmaciens ; ils y trouveront tous les renseignements dont ils peuvent avoir besoin sur les médicaments nouveaux qu'ils désirent expérimenter.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Pourquoi faut-il faire les injections antidiphtériques le plus tôt possible ; par Hilbert.

Statistique de la diphtérie ; par Kossel.

Physiologie :

Action réciproque des toxines et antitoxines diphtériques sur le système nerveux des cobayes ; par Mouravieff.

Pathologie interne :

Dr Roché : L'alcoolisme et la cirrhose hépatique dans le département de l'Yonne. — Lanil : Un cas curieux de vaccination.

Pathologie infantile :

Cima : Hémoglobinurie paroxystique.— Fedtchenko : Traitement de la syphilis des enfants par les injections hypodermiques.

Chirurgie :

Sur l'emploi de fils métalliques perdus dans les parties molles pour les réparations musculaires ; par Lucas-Championnière. — Pichler : Traitement des épanchements pleuraux par le drainage continu. — Downie : Thrombose septique du sinus latéral consécutive à l'influenza.

Thérapeutique :

Sur les applications locales du salicylate de méthyle ; par Linossier.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 82

Le fer chromé dans la Province de Québec (Canada) ; par M. J. Obalski, ingénieur des mines du Gouvernement 83

- Historique 83
- Pensylvanie et Maryland (Etats-Unis) . . . 83
- Californie 83
- Terre-Neuve 83
- Asie Mineure et Syrie 83
- Macédoine 83
- Nouvelle-Galles du Sud (Australie) 83
- Nouvelle-Calédonie 83
- Nouvelle-Zélande 84
- Norwège 84
- Autriche 84
- Russie 84
- Canada 84
- Méthodes d'exploitation, main-d'œuvre, transport 85
- Statistiques 85
- Composition et analyse 85
- Marché 86
- Enrichissement mécanique 86
- Législation 86
- Conclusion 87

A propos de bibliographie chimique (1re note) ; par M. L. L. de Koninck 87

Le Carborundum 89

La culture des dattes en Perse 91

L'industrie de la porcelaine en Allemagne 91

Distillation sèche de la sciure de bois en Norvège 91

Concours pour l'invention d'un dénaturant 91

Propriétés de l'air liquéfié 92

Bibliographie 92

Les gaz de l'atmosphère ; par W. Ramsay, traduit de l'anglais, par G. Charpy 92

Spectroscopie biologique. — Spectroscopie de l'urine et des pigments ; par Hénocque (A.). 93

Précis de botanique médicale; par L. Thabut 94

Manuel pratique du teinturier ; par J. Hummel, dir. du collège de teinture de Leeds. 94

Annonces 93-96

LE FER CHROMÉ

DANS LA

PROVINCE DE QUÉBEC, CANADA

Par **M. J. Obalski**.

INGÉNIEUR DES MINES DU GOUVERNEMENT
(Département de la colonisation et des mines).

Historique. — Pendant longtemps, le fer chromé n'était considéré que comme une curiosité minéralogique et son usage industriel n'est venu que quand on l'a appliqué aux industries chimiques.

L'application des sels de chrome à la teinture date de 1820, et l'industrie de la fabrication du bichromate de potasse commence vers cette époque ; ce n'est qu'en 1883 qu'on remplaça partiellement la potasse par la soude. Jusqu'à 1827, la région des Monts-Ourals fournissait à la consommation très limitée de ce produit. En 1827, le fer chromé fut découvert par M. Isaac Tyson, aux environs de Baltimore et à la suite des recherches entreprises, il en fut aussi trouvé dans d'autres parties du Maryland et de la Pensylvanie ; depuis cette époque, jusque vers 1862, la région de Baltimore alimenta le marché du chrome aux États-Unis et en Europe. Dans cette dernière contrée le centre le plus important de consommation était alors Glasgow. En 1845, M. Tyson, dans le but d'utiliser l'excès de sa production, établit la manufacture de bichromate de potasse qui est encore en opération à Baltimore, sous sa direction. En 1848, les dépôts d'Asie Mineure étaient découverts et une dizaine d'années après devenaient le facteur le plus important de la production du chrome, on peut dire, dans le monde entier. En 1869, des découvertes de ce minerai furent faites en Californie, qui alimenta les manufactures américaines depuis 1878 jusqu'à ces dernières années, puis, dans la Nouvelle Galle du Sud, en Nouvelle Calédonie, et enfin au Canada et à Terre-Neuve en 1894.

La manufacture de Philadelphie fut établie en 1880, par MM. Harrisson frères.

Pensylvanie et Maryland (*États-Unis*). — Ces deux États ont été pendant longtemps des producteurs très importants de fer chromé. C'est en 1827 que le fer chromé fut découvert dans le comté de Hartford (Maryland) et la propriété Reed, travaillée par M. Tyson, devint une des mines les plus remarquables de cette matière, ayant produit une quantité supérieure à cent mille tonnes. Un fait notable est que cette mine ne montre pas d'affleurement, le dépôt profitable ayant été frappé à 8 pieds de profondeur. Dans la même région on trouva, près de Baltimore, du minerai sous forme de sable qui était concentré sans difficulté. Des recherches subséquentes conduisirent à la découverte dans le comté de Lancaster, en Pensylvanie, de la mine Wood qui devint aussi la propriété de M. Tyson. Cette mine a été travaillée régulièrement de 1828 à 1880, excepté de 1868 à 1873, ayant produit une quantité qui, en 1880, était estimée à 95,000 tonnes. Pendant les dernières années, la production annuelle était seulement de quelques centaines de tonnes. La profondeur atteinte a été de 700 pieds, la mine étant exploitée par des niveaux réguliers.

D'autres mines de moindre importance furent aussi travaillées dans les mêmes régions, et je renvoie à un remarquable travail de M. W. Glenn, de la Baltimore Chrome Works, qui embrasse une histoire complète de cette industrie. (*Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, Octobre 1895), et aussi « *United States Geological Survey, Chromic Iron, with reference to its occurence in Canada* » par le même auteur.

On signale aussi du fer chromé trouvé en Virginie, dans la Caroline du Nord, dans le Vermont, mais je ne sache pas qu'il y ait été travaillé d'une façon suivie.

Californie. — Dans les montagnes de Santa Lucia, au Nord-Ouest du comté de San Luis Obispo, et dans d'autres comtés adjacents, on trouve de nombreux dépôts de fer chromé, souvent de basse teneur et siliceux : ces mines ont été découvertes en 1869, et les compagnies manufacturières de Baltimore et de Philadelphie ont acquis le contrôle de plusieurs d'entre elles. Depuis 1878, ces mines ont été travaillées d'une façon assez régulière, ayant produit une moyenne de 2000 tonnes par an jusqu'à ces dernières années, représentant un total d'environ 36 000 tonnes. On y a fait des essais d'enrichissement qui paraissent avoir donné d'assez bons résultats, la teneur de certains de ces minerais étant portée jusqu'à 50 %. Cependant, les difficultés de transport et la longue distance jusqu'au point de consommation paraissent avoir affecté le développement de cette industrie, car la production de ces dernières années a baissé régulièrement, et en 1897, les statistiques officielles n'accusent qu'une production de 50 tonnes. Les informations publiques données sur cette contrée indiquent que les travaux y sont complètement arrêtés.

Terre-Neuve. — On trouve du chrome sur la côte ouest de Terreneuve, à Bluff-Head, Baie de Port-au-Port, où un dépôt très important est en voie d'exploitation, par la « Halifax Chrome Co », qui, dans l'été de 1896, en a extrait 1 500 tonnes et expédié environ 200 tonnes, dont 145 à Pittsburg, ayant donné 49.90 % (*Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, Geo. W. Maynard Février 1897). L'auteur de ce mémoire dit que le minerai donne de 39 à 50 % et il mentionne une masse découverte de 97 pieds de long par 45 pieds de large. J'ai visité cette mine en 1894, avant qu'elle fût ouverte, et j'ai constaté la valeur de ce dépôt qui peut être exploité avantageusement, si on parvient à expédier facilement. Cette mine a été travaillée en 1897, ayant produit environ 3 000 tonnes ; mais il n'en a pas été expédié.

Asie-Mineure et Syrie. — Le chrome a été découvert en 1846, dans la région de Brusa et dans d'autres endroits aux environs, mais les centres d'exploitation actuels sont maintenant plus au Sud, les ports d'expédition étant Makri, près de Smyrne, et Ghemlek, près de Brusa, le minerai étant porté là à dos de chameau, sur une distance assez grande. L'exploitation de ces dépôts ne se fait régulièrement que depuis 1855, et à dater de cette époque, ils ont été les principales sources du chrome employé en Europe et en Amérique. Le minerai arrivant aux États-Unis est de haute teneur et de très bonne qualité, tenant de 50 à 54 %.

On en a aussi trouvé et on l'exploite près d'Antioche et d'Alexandrette en Syrie.

Les dépôts les plus importants paraissent cependant être ceux du district de Brusa, qui, grâce au bon marché de la main-d'œuvre et à leur haute teneur, peuvent être exploités et transportés avec profit.

Macédoine. — Du minerai de haute teneur est exploité dans cette province vers Monastir et Kossovo, le port d'expédition étant Salonique. Les quantités expédiées se chiffrent par plusieurs milliers de tonnes chaque année. Nous avons peu de renseignements sur cette contrée.

Nouvelle-Galles du Sud (*Australie*). — On a exploité ce minerai depuis 1882 et tenté alors de l'exporter, mais ce

n'est que vers 1892 que les mines se développèrent, devenant importantes en 1894, car nous voyons en cette année, une exportation de 3034 tonnes d'une valeur de £12336 la quantité totale extraite jusqu'en 1895, au mois de février, ayant été de 4525 tonnes pour 7 mines dont la plus importante aurait fourni 1230 tonnes. Le minerai était expédié de Sydney en Angleterre, le prix de revient, rendu à Syndey, variant de $6.00 à $9.00 Les minerais paraissent de haute teneur et les dépôts abondants. Les districts exploités sont ceux de Gundagai et Tumut. Nous n'avons pas d'autres informations depuis cette époque.

Nouvelle-Calédonie. — On y a exploité le chrome depuis 1875; les gisements se trouvent à peu de distance de la mer, et paraissent de haute teneur; le coût du minerai, tenant 50 %, était estimé à $8.00, rendu à Nouméa On y a aussi trouvé des gisements sous forme de sable.

Nouvelle-Zélande. — On y a trouvé des dépôts qui ont été un peu travaillés depuis 1858 jusqu'en 1866, ayant produit de 5 à 6000 tonnes de minerai paraissant de haute teneur.

Norwège. — On a découvert, dans les environs de Drontheim et de Roeraas, de petites quantités de chrome qui ont été peu exploitées, les expéditions n'ayant jamais dépassé 400 tonnes par an.

Autriche. — Il existe, en Bosnie, des minerais riches, mais souvent très mélangés à la roche, et qu'on concentre par simple lavage, après écrasement; la production est de quelques centaines de tonnes par an, ayant été en 1894 de 1 808 tonnes. On trouve aussi du chrome en Moravie, en Styrie et en Hongrie mais de moindre importance.

Russie. - Le fer chromé est connu comme existant depuis longtemps dans les Monts Ourals et dans le Caucase; jusqu'en 1877, ce pays expédiait sa production; mais tout récemment, on a établi, près de Elabougi, une manufacture de bichromate qui consomme 2 000 tonnes par an.

En outre des pays sus-mentionnés on peut citer la Silésie, où on a trouvé des minerais de teneur inférieure dont l'exploitation est abandonnée. On en a trouvé aussi en Grèce et en Hongrie. Dans la Tasmanie existent des minerais de fer tenant seulement quelques unités de chrome.

Canada

Le fer chromé est connu depuis longtemps, comme existant dans les serpentines des cantons de l'Est, mais jusqu'en 1894 n'avait guère été exploité D'après la *Géologie du Canada* de 1863, le premier essai, en 1861, aurait été l'extraction d'une dizaine de tonnes des environs du lac Nicolet (Wolfe) Il y a une douzaine d'années, il en a été aussi un peu extrait d'un lot de Wolfestown, et en 1887, le Dr J Reed en a expédié à Philadelphie 54 tonnes sorties du lot de Leeds. Un lot de Thetford en a aussi produit 4 à 5 tonnes, mais de teneur inférieure. Vers le même temps, des échantillons envoyés à l'exposition d'Anvers avaient attiré l'attention, et des demandes de ce minerai avaient été faites, mais les dépôts connus ne paraissaient pas assez abondants pour être travaillés avec profit.

Au mois d'avril 1894, un minéral inconnu ayant été découvert par un nommé Provençal, près du Lac Noir, il en fut apporté un échantillon à mon bureau Je le reconnus pour du fer chromé de haute teneur et recommandai de travailler la mine, en signalant où pourrait se trouver le marché. La mine Nadeau Provençal fut alors ouverte; le prix étant jugé profitable, les prospecteurs se mirent en campagne et d'autres découvertes furent faites dans le voisinage, notamment dans le canton Colraine, donnant lieu à une industrie qui promet de devenir prospère.

Comme indication, ces dépôts se révèlent par une espèce de croûte spongieuse noire, d'un aspect ferrugineux, paraissant en taches sur la serpentine, et par les roches libres qu'on trouve à la surface. Quelquefois, ces croûtes sont seulement superficielles et d'autres fois elles pénètrent dans la serpentine sur des épaisseurs de plusieurs pouces, pouvant se développer et atteindre plusieurs pieds. Dans d'autres cas, le minerai apparaît de suite à la surface, avec son aspect métallique et quelquefois sur sa plus grande épaisseur. Ces dépôts n'ont aucune régularité, ils paraissent à peu près indépendants les uns des autres et disparaissent parfois subitement, sans laisser aucun indice qui puisse motiver des travaux subséquents. Je n'ai pas remarqué de murs caractérisés, si ce n'est les plans de fracture ordinaire de la serpentine.

La question de savoir comment ces dépôts se comportent en profondeur, a été agitée, et on a même suggéré de pratiquer des sondages pour voir si on en trouverait n'apparaissant pas à la surface. Je suis d'opinion que de tels dépôts doivent exister et j'ai eu occasion de voir du fer chromé trouvé à une profondeur de 30 pieds dans un puits d'ailleurs improductif, exploité pour de l'amiante sur le lot Colraine C. 30 par la Beaver Asbestos Co., mais je crois que des sondages ne donneraient pas grands résultats, vu l'incertitude des points où on devrait les faire. Les géologues se sont préoccupés de l'origine de ce minéral et on a établi, dans notre région du moins, qu'il se trouve dans les serpentines des cantons de l'Est sous forme d'une masse d'une couleur vert noire, et qu'il est absent des serpentines jaune miel Laurentiennes. De plus, l'analyse des premières y montre la présence du chrome qui n'existe pas dans les autres. Ne pourrait-on pas supposer alors qu'il forme un élément constitutif de ces roches qui, venant à la surface, auraient été hydratées, laissant s'isoler certaines parties peu ou pas susceptibles d'hydratation, parmi lesquelles le chrome ? L'exploitation du fer chromé, dans tous les pays, a d'ailleurs bien établi le fait qu'il se rencontre exclusivement dans la serpentine, et en poches irrégulières.

Je rappellerai donc que la principale bande de serpentine qui traverse notre région, et qui renferme les mines d'amiante bien connues des Cantons de l'Est, paraît commencer dans Bolton, forme en partie les montagnes d'Orford, passe à l'Est du lac Brompton, puis vers Melbourne et Cleveland, se montre dans Shipton (Mine de Danville), apparaît ensuite dans Ham Nord et Sud vers le lac Nicolet, puis dans Garthby, et prend son plus important développement dans Wolfestown, forme ensuite les montagnes d'Irlande et Colraine, vers les Lacs Noir et Caribou sur une largeur de 5 à 6 milles avec une branche vers le petit lac Saint-François et les montagnes d'Adstock. Elle continue dans Thetford, puis Broughton après avoir contenu les célèbres mines d'amiante du lac Noir et de Thetford. On trouve encore un peu de serpentine sur la rivière des Plantes, puis vers le Ve rang de Cranbourne, sur la rivière Etchemin ; on n'en signale plus ensuite que dans la Gaspésie. en un grand massif à la source de la rivière Sainte-Anne, et enfin un peu sur la rivière Darmouth.

Sur le parcours de cette bande de serpentine, du fer chromé existe en différents points.

Actuellement, les principales mines exploitées sont dans le canton Colraine, entre les stations du Lac Noir et

Colraine des deux côtés du Lac Noir et vers le petit lac Saint-François. Une mine a aussi été travaillée près du Breeches lake, dans Garthby.

Méthodes d'exploitation, main-d'œuvre, transport. — Le fer chromé ne se trouve qu'en poches de formes irrégulières disséminées dans la serpentine. Cette règle se trouve confirmée dans nos districts, et, pour cette raison, les travaux sont faits d'une façon élémentaire. Lorsque des affleurements de minerais sont découverts, la surface de la roche est mise à nu, ce qui est facile car les collines de Colraine sont dépourvues d'arbres et la couche de terre est mince Les travaux de mine se continuent alors à ciel ouvert, en suivant le minerai, soit par une tranchée, soit par une simple excavation. Quand la poche est épuisée, on l'abandonne et on en ouvre une autre. Il arrive souvent qu'on trouve une série de poches se suivant, ou dans un voisinage très immédiat.

La question a été agitée de savoir s'il n'y aurait pas avantage à faire des puits plus profonds dans la serpentine ou des sondages dans le but de découvrir des poches n'affleurant pas à la surface. Il est plus que probable que du fer chromé doit se trouver ainsi et je renvoie à ce que j'ai dit plus haut sur ce sujet. La plus grande profondeur atteinte jusqu'à présent est d'environ 100 pieds, à la mine Victoria qui est la poche la plus considérable, ayant déjà produit 1 300 tonnes; la mine Leonard du petit Lac Saint-François a produit près de 3 000 tonnes, et promet d'en fournir bien davantage, sa profondeur ne dépassant pas 20 à 30 pieds.

Ces mines n'ont que peu ou pas d'eau ; la roche est assez solide et la nature des excavations ne demande guère de boisage. La plupart ont été travaillées par de petits groupes de gens du pays, Il n'y a pas de mine employant plus d'une vingtaine d'hommes, et en tout il y a environ 60 à 80 hommes employés pendant la belle saison : quelques-uns cependant travaillent une partie de l hiver. Les mines sont distribuées le long du Québec Central R. R., entre les stations du Lac Noir et Colraine à une distance généralement de quelques arpents à un mille, mais qui est de 6 à 9 milles pour quelques-unes, passé le Chrome Siding. Pour les premières, le transport se fait en toutes saisons, mais pour les autres il est plus avantageux en hiver. Les mines n'emploient pas de machines à vapeur, et seulement des derrycks à chevaux, dans quelques cas.

Dans les bons gisements actuels les frais d'extraction et de transport peuvent varier de $1 à $8 par tonne et le transport au chemin de fer, de 30 cents à $2, non compris, bien entendu, les frais d'installation, de travaux de constructions de chemins, les frais généraux, etc. Tous les chiffres donnés dans ce travail s'appliquent à la tonne de 2 240 livres.

En moyenne, on compte $5 par tonne comme prix d'extraction et transport au chemin de fer ; la main-d'œuvre coûte $1.50 à $2 pour ouvriers spéciaux et contre-maîtres ; $1 à $1.25 pour les mineurs ; 80 cents à $1.10 pour les manœuvres et de 30 à 60 cents pour les enfants trieurs, la journée étant de 10 heures.

Plusieurs mines sont travaillées à l'entreprise, en prenant $5 par tonne comme base pour le minerai rendu à la ligne, dans les conditions ordinaires :

STATISTIQUES

	tonnes.	
Expédié avant 1894 de Leeds	54	
Expédié en 1894 aux Etats-Unis (Baltimore et Philadelphie)	915	
En 1895, à Philadelphie	807	
— à Baltimore	725	
— à Pittsburg	810	
— à Liverpool (Ang.)	400	
— à Glasgow (Ecosse)	41	
— en Nouvelle-Ecosse	54	
		2837
En 1896, Philadelphie	750	
Pittsburg et environs	1232	
Autres points	55	
		2037
En 1897, aux Etats-Unis, en grande partie à Pittsburg		2340
Total expédié		8183
Au 1er janvier 1898, il y avait en plus, prêt pour l'expédition et dont plus de la moitié de haute teneur, environ		2000
Total produit		10183

Dans les tables de la Navigation et du Commerce d'Ottawa nous trouvons les chiffres suivants d'exportation pour les années finissant le 30 juin :

1894-95 — 2414 tonnes de 2000 lbs., d'une valeur de	$	37345
1895-96 — 2934 —		39964
1896-97 — 2048 —		24482

Composition et analyse. — Le fer chromé ou *chromite* a une densité de 4,5, soit environ 7 pieds cubes à la tonne, sa dureté est entre 5 et 6, il donne une rayure et une poussière brune ; il est inattaquable par les acides et infusible aux plus hautes températures. Quelques auteurs disent qu'il est quelquefois magnétique mais dans notre région, je n'ai pas remarqué qu'il le fût. Il est vrai que quelques échantillons de fer magnétique dans la serpentine contiennent du chrome, mais je considère, du moins pour notre district, son état non magnétique comme un caractère distinctif des minerais exploitables pour chrome, son aspect étant d'ailleurs celui du fer magnétique ou du fer titanique ; il est composé de fer à l'état de protoxyde et de sesquioxyde de chrome ; cependant les éléments fer et chrome peuvent être remplacés en partie par la magnésie et l'alumine qui alors en diminuent la teneur, sans préjudice du mélange avec la serpentine, d'ailleurs facile à discerner. A l'état théorique, on pourrait dire que la teneur en sesquioxyde est de 68 %, mais il est rare que la teneur réelle dépasse 56 ou 57 % dans les échantillons choisis, et les essais industriels sur des chargements atteignent rarement 53 ou 54 %. La teneur marchande pour la manufacture du bichromate de potasse est de 50 %, mais certains acheteurs paraissent accepter 49 et même 48. Au-dessous, on considère le minerai comme de qualité inférieure. Les produits du Lac Noir ont donné 49.8 et 50.3 % sur des chargements (Analyses de *Baltimore Chrome Works*), et 54 et 56 % sur des échantillons (Analyses Donald) 58.06 (Pittsburg Laboratory). Des échantillons concentrés du Lac Noir ont donné 56.28 et 60.66 % (Ledoux et Co). M. Milton L. Hersey a aussi fait de nombreuses analyses de ces minerais qui ont souvent donné de hautes teneurs. Des expéditions du Breeches lake ont titré 55 %.

Dans l'industrie chimique, les minerais pauvres en silice sont les plus estimés, et pour certains usages les acheteurs fixent une limite de 12 1/2 % de fer métallique, et 8 % de silice.

Marché. — Il y a trois ans, le fer chromé de 50 % valait f. o. b. Q. C. R., $20 à 21 par grosse tonne, mais les prix actuels sont moindres, et on peut considérer $18.00 comme le maximum payé actuellement pour cette qualité, avec une échelle montante de 50 cents par unité.

Les minerais pauvres ne se vendent guère, mais on peut prendre comme base $8 à $10 pour le minerai de 40 %. Il y a plus de demandes pour les minerais vers 45 % à des prix variant entre les deux extrêmes ci-dessus.

D'après le tarif de Mac Kinley, il existait un droit de 15 pour cent *ad valorem* qui a été supprimé par le tarif Wilson ; actuellement, il n'y a donc pas de droit d'entrée aux États-Unis. Le transport par chemin de fer coûte par tonne, par wagon complet $3.50 du Lac Noir à Baltimore, et $5.00 à Philadelphie. Je ne connais pas les prix exacts pour le marché de Glascow, mais on me mentionne le prix de $22.50, le fret étant de $4.50.

Le tableau suivant donne la situation aux États-Unis pendant ces dernières années :

	Production.	Importation.	Consommation.
1893	1629	6354	7983 grosses tonnes
1894	3285	3886	7171
1895	1553	5230	6783
1896	702	8869	9571
1897	50	...	

On me dit que les manufacturiers de Baltimore et de Philadelphie consomment annuellement de 5 à 6 000 tonnes de teneur supérieure, la balance étant employée dans la métallurgie et la fabrication de matériaux réfractaires. La consommation du monde entier serait de 25 à 30 000 tonnes, dont la moitié fournie par la Turquie.

Aux États-Unis, il existe deux manufactures de bichromate de potasse.

Baltimore Chrome Work (Tyson et Sons). Baltimore, établie en 1844.

Kalion Chemical Co., (Harrison Bros.) Philadelphie, établie en 1880.

Les Compagnies suivantes emploient le chrome dans la métallurgie.

Brooklyn Chrome Steel Co., Brooklyn,

Carnegie, Pittsbnrg.

Bethleem Steel Co,, Bethleem.

En Europe, Glasgow (Ecosse) paraît avoir été et est encore le centre le plus important de cette industrie. Les acheteurs de minerais que nous pouvons y mentionner sont :

Stevenson, Carlyle et Co.

J. et J. White, manufacture de bichromate la plus anciennement établie.

Nous avons peu de renseignements sur cette industrie en Europe, mais il existe des manufactures de bichromate en Angleterre, en Russie, en Allemagne, en Norwège.

Enrichissement mécanique. — Les minerais de chrome des environs du Lac Noir sont généralement de haute teneur mais doivent être triés à la main, d'où résultent une perte et une incertitude dans la teneur ; on trouve aussi dans la région quelques dépôts de basse teneur. Or, si le marché est facile pour 50 %, il n'en est pas de même pour les teneurs inférieures, et cette industrie n'offre de l'avenir que par un enrichissement systématique des minerais pauvres et des débris. Dans le but de vérifier si nos minerais se prêtaient à cette opération, on a proposé l'appareil Castelnau, et la « Edward P. Allis Co., » de Milwaukee a préparé une installation spéciale, composée d'un concasseur Blake, un rouleau écraseur, un broyeur système Bayley et une table Castelnau. En sortant du broyeur, le minerai passait à travers une toile de 35 dans les premiers essais et de 18 dans les autres. Il a été subséquemment proposé d'employer le moulin Chilien au lieu du broyeur Bayley, pour obtenir un travail plus effectif. La table Castelnau se compose d'une toile sans fin en caoutchouc, mais inclinée dans le sens latéral. Le minerai est distribué à une extrémité et en marchant avec la toile il rencontre une nappe d'eau qui, grâce à la pente latérale, entraîne les parties légères, le minerai pur étant entraîné seulement à l'autre bout par un plus fort courant d'eau.

J'ai fait l'essai sur 9 différentes espèces de minerais et je donne ci-dessous les résultats obtenus.

40,16 pour cent	51,12 pour cent
40.64 —	42,94 —
34,88 —	49,42 —
39.58 —	48,80 —
42,66 —	42,01 —
28,68 —	45,70 —
38,34 —	48,90 —
37,24 —	56,28 —
40,76 —	60,66 —

J'ai choisi, pour mes essais, qui ont été faits sur des quantités d'une à deux tonnes, les minerais les plus pauvres ou les refus des mines. Or, nous ne voyons que deux de ces échantillons dont la concentration n'a pas été satisfaisante, et je crois même que ces deux résultats sont dus à des causes spéciales, indépendantes de leur qualité. On peut donc dire que l'ensemble a donné un bon résultat et a prouvé que nos minerais étaient concentrables dans des conditions économiques.

Je me suis surtout préoccupé de l'enrichissement et j'ai abandonné les premiers tailings qui devraient être retraités ; je n'ai donc sauvé qu'une proportion de 33 pour cent de concentrés, certains échantillons ayant donné jusqu'à 45 pour cent, mais j'estime que le traitement complet donnerait 66 pour cent pour des minerais de 45 %, enrichis à 50 %, et sur ces bases, il faudrait compter $3.30 pour obtenir une tonne de minerai concentré, soit deux tonnes, $6.60, provenant de trois tonnes pauvres. En supposant le prix de $18.00 par tonne 50 % f. o. b. Q. C. R., nous avons $18 × 2 — $6.60 = $29.40, produit de 3 tonnes pauvres. En prenant une moyenne d'extraction de $5.00, il reste $29, 40 — $5×3 = $14.40 soit $4.80 de profit par tonne pauvre, ce qui est une marge suffisante pour une compagnie possédant des mines et un moulin.

D'après un devis fait par la Compagnie Allis et mes propres chiffres, une usine complète pour la production de dix tonnes de concentré par jour de 10 heures coûterait environ $15.000. Le Lac Caribou qui est à une centaine de pieds au-dessus de la ligne du Q. C. R., pourrait fournir l'eau nécessaire au traitement du minerai. J'ai l'espoir que quelque compagnie se laissera tenter et prendra l'initiative d'établir un atelier de concentration qui aidera alors au développement de cette industrie, en rendant vendables des produits inférieurs qui sont d'un placement difficile.

Un tel moulin pourrait être établi près de la ligne du Q. C. R., entre les stations du Lac Noir et de Colraine.

Législation. — La région du chrome dans la Province de Québec étant inculte, les terrains encore nombreux, subdivisés en lots de 100 acres d'une longueur d'un mille, ne sont pas vendus pour la culture, mais réservés pour les mines. On peut obtenir des permis d'explorations, bons pour trois mois au prix de $5.00 par cent acres, qui donnent au porteur le privilège d'achat. Il peut être accordé aussi des permis d'exploitation moyennant un honoraire de $5 et une rente de $1 par acre et par an, la loi ne fixant pas de minimum de surface, mais seulement un maximum de 200 acres. Ces derniers permis sont renouvelables indéfiniment. Pour l'acquisition

des terrains mêmes, le prix pour le chrome est de $4 par acre, donnant la propriété de la surface et le droit de mine. Un minimum de 100 acres (un lot) et un maximum de 400 acres pour un individu, ou 1 000 acres pour une compagnie sont fixés par la loi. Les demandes doivent être faites au Gouvernement et accompagnées des honoraires requis et d'échantillons. La patente, ou titre définitif, n'est accordée qu'après qu'une somme de $200 a été dépensée, et cela dans un espace de temps de deux ans.

Conclusion

D'après ce qui précède, on voit que la Province de Québec possède un territoire assez étendu sur lequel se rencontre le fer chromé en quantité commercialement exploitable, et si l'on considère que ces dépôts se trouvent à des distances variant de quelques arpents à 6 et 9 milles de la ligne du Québec Central Ry., sur des collines rendant l'exploitation facile, que la main-d'œuvre y est à bon marché, le combustible (bois) sur place, j'estime qu'on ne peut guère trouver de contrée plus favorisée pour cette industrie. On y travaille depuis 1894, et avec les moyens très élémentaires car il n'y a pas encore eu une machine à vapeur en opération. On a extrait au-delà de 10 000 tonnes d'une valeur d'environ $140.000. Le charbon de la Nouvelle-Écosse vaut $4.00 la tonne au Québec Central Ry. De plus, ces minerais sont facilement concentrables, et pourraient fournir une bien plus grande quantité de haute teneur. Le Gouvernement possède encore beaucoup de lots qui sont vendus $3400.00 par 100 acres en toute propriété. Il n'y a pas eu de travaux profonds, et par ce qui précède on peut conclure que ce district est destiné à devenir un facteur important dans la production du fer chromé, et cela pour de nombreuses années encore.

A PROPOS

DE BIBLIOGRAPHIE CHIMIQUE (1)

Par **M. L. L. de Koninck.**

(1re note)

C'est une vérité qui n'a pas besoin de démonstration, qu'il est d'un haut intérêt, soit scientifique, soit pratique, pour le chimiste et pour l'industriel, d'être tenu aussi rapidement et aussi complètement que possible au courant des nouveautés qui se publient.

Il est malheureusement vrai aussi, que les moyens qui nous permettraient de connaître ces nouveautés aussi vite qu'il serait désirable après leur publication, ne sont pas, chez nous et nos voisins du Sud, comme aussi dans les pays de langue anglaise, à la hauteur de nos besoins. L'Allemagne, où la librairie est autrement bien organisée qu'ici, est plus favorisée sous ce rapport ; tout n'y est cependant pas encore parfait.

Ce sont ces considérations qui m'ont décidé à soulever entre nous une discussion sur ce qu'il y aurait à faire pour améliorer la situation ou tout au moins pour donner satisfaction à nos désirs. Je me permettrai, si vous le voulez bien, de vous lire quelques lignes relatives à ce sujet, afin d'amorcer la discussion que je voudrais voir s'établir sur cette question, au sein de l'Association où l'on s'en est déjà occupé il y a quelques années, mais sans résultat.

Je souhaite vivement, sans me faire cependant d'illusion, qu'il en soit autrement cette fois.

Le nombre des personnes qui coopèrent par leurs travaux au développement de la chimie et de ses applications diverses est considérable, et ces travaux, naturellement, sont en nombre bien plus considérable encore.

Considérable aussi, relativement, est le nombre des publications périodiques dans lesquelles ces travaux paraissent. J'en connais, pour ma part, plus de soixante, rien que pour celles rédigées en langue allemande.

Grande est donc la difficulté que l'on éprouve à se renseigner sur ce qui a paru sur un point quelconque, d'autant plus que l'affaire se complique de la question des langues.

Heureusement, sous ce dernier rapport, il est pour ainsi dire admis par une sorte de convention tacite, que les travaux scientifiques doivent être publiés dans l'une des langues des pays où l'enseignement scientifique s'est le plus développé et qui sont les plus répandues dans le monde savant, le français, l'allemand et l'anglais, auxquelles on ajoutera tout au plus l'italien, en raison de ses analogies avec le latin et le français, qui en rendent la compréhension relativement aisée. C'est si vrai, que l'on ne songerait même pas à soupçonner de plagiat, à moins d'indices sérieux, un auteur qui traiterait une question publiée par un autre exclusivement en russe ou en portugais, par exemple.

Les auteurs, dont la langue ordinaire n'est aucune de celles citées ci-dessus, savent si bien qu'ils s'exposeraient, en écrivant exclusivement dans leur idiome, à voir leurs travaux rester inconnus ou méconnus, qu'ils ont soin, si même ils les publient dans celui-ci, de les publier aussi, en traduction littérale ou au moins en résumé, dans un journal de langue courante. En Russie, en Suède, les sociétés scientifiques publient souvent leurs travaux en deux textes, en langue nationale d'une part, en français ou en allemand d'autre part.

On sait la haute importance qu'il y a, pour le chimiste qui veut étudier une question pour son instruction personnelle, et surtout pour celui qui veut faire des recherches dans une direction déterminée, à savoir ce qui a paru dans les périodiques nombreux — trop nombreux peut-être — publiés aujourd'hui, sur le point qui l'intéresse. c'est-à-dire à connaître la bibliographie qui s'y rapporte.

La conclusion de ce que nous avons dit plus haut est que la bibliographie chimique peut, à la rigueur, se borner à renseigner ce qui paraît dans les trois ou quatre langues citées ci-dessus.

Cela simplifie le problème dont nous chercherons la solution, problème qui a été posé au Congrès international de chimie appliquée, tenu à Bruxelles et

(1) *Bulletin de l'Assoc. Belge des Chimistes*, nº 8, t. XI.

à Anvers, du 4 au 11 août 1894 et y a fait l'objet, à la séance d'ouverture, d'un rapport de M. H. Van Laer, au nom du Comité central de notre Association (1).

Ce problème était posé dans les termes suivants :

« Des mesures destinées à faciliter aux chimistes « et aux techniciens l'accès rapide de toutes les pu- « blications qui les intéressent. »

Le rapport de M. Van Laer était suivi d'un projet d'organisation d'une sorte de Comité central, chargé de veiller à la publication régulière et rapide *d'extraits* de tous les travaux de chimie appliquée (ceci compris dans le sens le plus large) paraissant dans le monde entier. Je ne sais pour quelle raison la chimie pure ne figure pas au programme de ce projet, car elle peut être parfois aussi utile et même davantage au chimiste technicien que ses applications. C'est sans doute un oubli.

La question traitée ne me semble pas avoir pris, aux yeux des congressistes, l'importance qu'elle méritait.

On a, il est vrai, nommé une Commission, même une Commission internationale, pour examiner l'affaire, mais comme toujours ou presque toujours, cette commission qui n'avait ni président, ni secrétaire, c'est-à-dire dans laquelle il n'y avait pas une personnalité spécialement responsable de son activité, pas de centre pour y faire converger les efforts individuels, n'a plus donné signe de vie.

Une fois de plus on a à constater qu'une décision de congrès, surtout de congrès international, n'est qu'un simple coup de sabre dans l'eau.

J'ajouterai que le projet, que je ne m'attarderai pas à discuter, ne me semble pas avoir été suffisamment mûri. On ne paraît pas s'être rendu compte du développement énorme que présenterait une publication conforme au projet et des difficultés de réalisation, tant au point de vue financier qu'à celui du personnel nécessaire pour rédiger les extraits qui, le plus souvent, devraient être en même temps des traductions.

A mon avis aussi, la question n'était pas posée d'une manière tout à fait convenable.

Je préférerais lui donner l'expression un peu différente que voici : *Des moyens destinés à mettre les chimistes à même de connaître autant que possible tous les ouvrages isolés se rapportant à la chimie et tous les travaux de chimie paraissant dans les publications périodiques.*

Il va de soi que j'entends le mot *chimie* dans l'acceptation la plus étendue.

Le problème est donc double ; il y a à considérer d'une part les ouvrages isolés, traités, manuels, etc., résumant plus ou moins les connaissances acquises au moment de leur publication, et d'autre part les périodiques, plus importants peut-être et plus intéressants parce qu'ils donnent surtout les découvertes et les perfectionnements récents. C'est surtout ces derniers que nous avons intérêt à connaître aussitôt que possible après leur apparition.

Pour ce qui est des ouvrages isolés, il n'y aurait pas trop grande difficulté à créer un organe qui donnât satisfaction à nos besoins ; il suffirait de publier régulièrement un catalogue de librairie spécialisé. Si semblable catalogue paraissait périodiquement et était répandu à bas prix, voire même gratuitement, dans le monde chimique, les auteurs et les éditeurs surtout, auraient tout intérêt à faire parvenir les titres de leurs ouvrages avec indication du format, du nombre de pages, du prix, etc., au rédacteur du catalogue et ils ne se refuseraient pas à payer une redevance proportionnée au nombre et à l'importance des ouvrages ainsi annoncés, en raison de la grande publicité spéciale du catalogue.

Il va de soi que les diverses éditions d'un même ouvrage seraient considérées comme des livres séparés ; il pourrait en être de même des volumes ou des livraisons d'un même traité, lorsque la publication s'en ferait à des dates différentes. Ceci soit dit sans vouloir approuver ce mode de publication, qui présente le plus souvent de graves inconvénients.

Il existe déjà quelque chose d'analogue à ce que je propose ; sous ce titre : *Naturæ novitates* (1) (et non *Naturale*, comme on l'a imprimé dans le rapport de M. Van Laer) un libraire berlinois, la maison Friedlander, fait paraître périodiquement le catalogue de la plupart des nouveautés se rapportant aux sciences naturelles en général et il le distribue, sauf erreur, gratuitement à ses clients ordinaires et moyennant une redevance modérée aux autres personnes.

On pourrait désirer avoir, sur chaque ouvrage, au lieu du simple titre, une courte notice bibliographique, une appréciation de sa valeur ; mais, outre que cela viendrait augmenter considérablement le volume et, par conséauent, le prix du catalogue, tout au moins le décupler, il faudrait avoir à la tête de l'affaire tout un comité de rédaction qu'il faudrait payer, et l'éditeur d'un ouvrage devrait nécessairement en envoyer à ce comité au moins un exemplaire, ce qui, pour les publications de grande valeur, pourrait faire hésiter à les communiquer. En outre, abstraction faite de ces considérations économiques, je ne crois pas désirable qu'une publication telle que je comprends le catalogue, fasse de la critique, et il serait difficile de s'en abstenir complètement dans un compte rendu plus ou moins détaillé.

Il est à remarquer que ces notices ne sont pas aussi nécessaires qu'on serait tenté de le croire ; en effet, celui qui, d'après le titre d'un livre, supposera que ce livre peut l'intéresser, obtiendra, en général sans difficulté, de son libraire, de l'avoir *à vue* et pourra ainsi, mieux encore que par la lecture d'une notice peut-être non entièrement impartiale, se rendre

(1) Congrès international de chimie. Compte rendu. Bruxelles, pp. LX-1.

(1) *Naturæ novitates :* Vollständige Bibliographie neuer Erscheinungen aller Länder in der Naturgeschichte, Mathematik, Physik, Chemie, etc. ; paraît depuis 1879. Prix : 4 m. par année.

compte de l'intérêt qu'il aurait à en faire l'acquisition.

Je me résume pour ce qui concerne la première partie de la question que j'ai soulevée, en exprimant le désir de voir paraître périodiquement un *catalogue systématique* de tous les ouvrages non périodiques, concernant la chimie à un point de vue quelconque, catalogue donnant exclusivement les indications bibliographiques ordinaires, à savoir : le nom d'auteur, le titre détaillé, le millésime, l'adresse de l'éditeur, le format, le nombre des pages, celui des figures et des planches s'il y a lieu, et enfin le prix de vente.

On pourrait avantageusement y joindre, pour ceux qui admettent la classification décimale d'après Dewey, le chiffre sous lequel l'ouvrage doit être rangé d'après cette classification, qui pourrait servir de base au classement du catalogue.

J'ai dit : *Catalogue systématique* ; il est, en effet, extrêmement désirable que, dans ce catalogue, les ouvrages soient rangés dans un ordre déterminé, en raison de leur nature, c'est-à-dire de la partie de la chimie à laquelle ils se rapportent, afin d'éviter aux personnes qui le consulteraient, de le parcourir en entier pour voir s'il renseigne quelque ouvrage relatif à la spécialité qui les intéresse.

Il va de soi que, dans chaque groupe, les livres seraient rangés encore dans un ordre quelconque, probablement par ordre alphabétique des noms d'auteurs.

L'organe que je voudrais voir créer serait international, en ce sens qu'il publierait les titres et autres indications bibliographiques indiquées plus haut, dans leurs textes propres, c'est-à-dire pour chaque ouvrage, dans la langue dans laquelle il est écrit. Son titre pourrait être en latin, la seule langue, Volapuck à part, qui soit internationale.

Pour rendre le catalogue aussi économique que possible, ce qui est une condition essentielle de réussite, tout luxe typographique devrait en être banni, ce qui n'exclut nullement une impression nette et aisée à lire. La couverture pourrait recevoir des annonces, ce qui allégerait encore le budget.

Reste à savoir qui devrait se charger d'éditer le catalogue proposé. Je ne crois pas que notre Association puisse le faire, comme on le proposait au Congrès de 1894 ; peut-être cela reviendrait-il à l'Institut international de bibliographie établi à Bruxelles. Il me semble difficile que cela puisse être fait dans les conditions désirables et les plus favorables à une bonne réussite, par un éditeur particulier.

Il reste à traiter la seconde partie de la question posée au début, la plus importante et la plus difficile à résoudre, celle qui a rapport aux périodiques. J'attendrai une prochaine séance pour en parler, désirant, au préalable, voir la réception qui sera faite à ma première communication et profiter éventuellement des idées qui naîtront dans la discussion à laquelle, je l'espère, cette première partie sera soumise.

LE CARBORUNDUM

(Journal of the Society of chemical Industry).

La découverte d'un grand nombre de corps nouveaux, les carbures métalliques entre autres, a pu être réalisée grâce à l'emploi du four électrique, qui permet d'obtenir une température de 3 500°.

La découverte du carborundum remonte au mois de mars 1892 et est due à Acheson. Cet auteur avait tenté de produire du carbone cristallisé, c'est-à-dire du diamant, et, dans ce but, il fit passer un courant électrique à travers un mélange de charbon et d'argile, placé dans un récipient en fer tapissé de charbon. L'idée d'Acheson était que l'argile, ou l'aluminium réduit, dissoudrait le charbon à chaud, et le laisserait déposer à froid, à l'état cristallisé. Le courant employé était de grande intensité et une violente réaction se produisit : tout le mélange entra en fusion complète ; cependant ce n'étaient point des diamants qui prirent naissance dans cette expérience, mais de petits cristaux bleus excessivement durs, auxquels Acheson, sans en faire l'analyse, avait donné le nom de carborundum, pensant qu'ils étaient composés de charbon et d'alumine (corundum est le nom anglais de corindon).

Quelque temps après, Schützenberger est parvenu à produire un carbure de silicium amorphe, en chauffant fortement un mélange de charbon et de silice dans un creuset en noir d'os, et il a prouvé, par des analyses, que ce produit nouveau répondait exactement à la formule SiC. La température employée était, probablement, trop faible pour permettre la formation du carbure cristallisé.

Les analyses faites sur le produit obtenu par Acheson ont montré que c'était également un carbure de silicium, identique, quant à la composition, au carbure de Schützenberger. En répétant les expériences d'Acheson, on est arrivé à constater que la silice, qui fait partie intégrante du four, prenait une part prépondérante à la formation du carborundum, et qu'ainsi la présence de l'aluminium n'est pas nécessaire. A la faveur de ces faits, on est parti d'autres matières premières, et l'on a fait subir au four des modifications profondes. Le mélange qui a donné les meilleurs résultats et le plus fort rendement en carborundum était composé de parties égales de charbon et de sable, additionné de 20 % de sel marin. La principale amélioration du four consistait en un noyau de graphite ou de charbon de cornue, noyau qui sert à réunir les électrodes, et qui permet une répartition plus régulière du courant électrique. Les essais préliminaires faits avec le nouveau mélange et le four perfectionné ont donné des résultats satisfaisants, et ont permis la fabrication du carborundum sur une grande échelle.

Actuellement on emploie, comme matière première, un mélange de :

Coke.	34,2 parties
Sable	54,2 —
Sciure de bois	9,9 —
Sel marin	1,7 —

Le rôle de la sciure de bois est de former un charbon poreux, permettant à l'oxyde de carbone produit de s'échapper facilement.

Les fours employés par la Carborundum Company (Etats-Unis) sont construits en briques réfractaires ; ils ont 6 pieds de longueur, 5 pieds de largeur et 5 pieds de hauteur et leurs murs de tête et de queue ont une épaisseur de 2 pieds environ. Au milieu de chacun de ces mur se trouvent les points terminaux qui conduisent le courant à travers le noyau central du mélange. Les noyaux se composent de 60 baguettes de charbon, ayant 30 pouces de longueur et 3 pouces de diamètre ; à leurs extrémités sont fixées de petites pièces en cuivre de 3/8 de pouce. Une plaque rectangulaire de cuivre, percée de 60 trous, est destinée à recevoir les baguettes en cuivre, qui sont mises en communication avec les électrodes en charbon. L'espace libre laissé entre les baguettes est occupé par du graphite, dont le rôle est d'éviter l'oxydation et, par conséquent, une usure trop rapide du charbon. Les câbles qui amènent le courant sont fixés sur les plaques de cuivre. L'énergie nécessaire est fournie par les chutes du Niagara.

Le courant a une force électromotrice initiale de 2 200 volts, mais celle-ci est réduite, au moyen d'un transformateur, à 165 volts. Le transformateur a une capacité maximum de 830 kilowats (1 100 chevaux), il est en communication avec un régulateur, qui permet de faire varier le courant entre 220 et 85 volts.

Le circuit est complété par un rhéostat à eau, appareil qui consiste en un grand réservoir en fer rempli d'eau salée, dans lequel on peut faire descendre, au moyen d'une poulie, une grande plaque de fer. Il suffit de retirer cette plaque pour interrompre le courant.

Avec les procédés de plus en plus perfectionnés, on est arrivé à augmenter graduellement la quantité de matière première destinée à chaque four ; actuellement, elle est de trente mille livres environ, et le mélange qui a déjà servi une fois est employé en quantité telle que le four soit entièrement rempli. Au début de l'opération, la force électromotrice est de 190 volts, mais, à mesure que le coke s'échauffe, la résistance diminue peu à peu et devient sensiblement constante au bout d'une heure et demie.

Après 36 heures de chauffe, le courant est interrompu, et le foyer abandonné au repos pendant 24 heures. Lorsqu'il est complètement refroidi, les murs sont démontés partiellement, et les matières qui n'ont pas été attaquées sont enlevées pour servir une seconde fois. On voit alors une couche de carbure de silicium amorphe mélangé à une certaine quantité de matière inaltérée. Le carbure amorphe forme là une masse cassante, d'un gris sale ; il n'a, jusqu'à présent, aucune valeur commerciale, ce qui est fort regrettable, car il forme plus de 40 % du rendement total, et toutes les tentatives faites en vue de transformer le carbure amorphe en carbure cristallisé sont restées stériles. Tout autour du noyau, et formant une couche épaisse de 10 à 12 pouces, on trouve le carborundum en beaux cristaux brillants et irisés, dont la couleur varie du gris d'acier au vert brunâtre, quelques-uns étant parfaitement translucides. Sous le carborundum, on constate la présence de graphite cristallisé, et l'on admet que sa formation est due à ce que le carbure abandonne, par le refroidissement, l'excès de charbon qu'il avait dissous à la faveur de la forte chaleur.

Le carborundum est alors enlevé du four, broyé et désagrégé dans un bac en fonte où tournent deux lourdes meules en fer, et les cristaux sont séparés au tamis. On les lave, à 100° C., avec de l'acide sulfurique dilué, pour dissoudre le fer et l'alumine ; un second lavage à l'eau enlève l'excès d'acide. Le produit brut renferme environ 1 % d'impuretés que l'on peut réduire de moitié par un traitement approprié aux acides et aux alcalis, et, pour brûler les traces de carbone non combiné, on le chauffe dans une atmosphère d'oxygène ; finalement, on le traite par l'acide fluorhydrique pour dissoudre l'excès de silice. Après séchage, les cristaux sont triés et classés en différentes grosseurs.

Le carborundum brut renferme :

62,70	pour 100	de silicium,
36,26	—	de carbone,
1,04	—	de matières étrangères (Fe^2O^3, Al^2O^3, CaO, MgO).

tandis que le produit lavé contient :

69,10	pour 100	de silicium.
30,20	—	de carbone.
0,04	—	de matières étrangères.

La théorie indique, pour la forme SiC :

70	pour 100	de silicium.
30	—	de carbone.

Le carbure cristallisé a une densité de 3,12, les cristaux appartiennent au système rhomboédrique et ne présentent pas de clivage bien net. Au point de vue chimique, le carborundum est incombustible et infusible, même aux plus hautes températures : chauffé au rouge vif, dans un courant d'oxygène pendant une heure, il ne perd que 0,41 % de son poids.

Les acides sulfurique et chlorhydrique, au maximum de concentration, ne l'attaquent guère ; l'acide fluorhydrique seul ou en mélange avec l'acide nitrique est sans action sur lui, mais le chlore le décompose entièrement à 1 200°. Fondu avec les alcalis caustiques, le carborundum est décomposé, et il y a formation d'un silicate et d'un carbonate alcalins. Le chromate de plomb l'oxyde à haute température. Mais la propriété la plus précieuse du carborundum est sa dureté, qui est entre 9 et 10 de l'échelle de dureté, et, sous ce rapport, il se rapproche plutôt du diamant que du corindon. Aussi, est-il utilisé, sous forme de poudre, pour le polissage, après la taille, du diamant et d'autres pierres précieuses. On en fait aussi des meules et des roues qui servent pour le travail des fers et des aciers, des molettes pour la gravure du verre, etc. ; on en prépare également une toile qui remplace la toile d'émeri. On fabrique de même du papier carborundé.

Les différents usages auxquels le carborundum se prête si avantageusement font que son emploi devient

de plus en plus grand, ce qui ressort clairement des chiffres suivants : En 1893, on en a fabriqué 15 200 livres ; pendant les six premiers mois de 1897 on a en a préparé 741 297 livres. Aussi, les prix sont-ils en décroissance et, alors qu'en mars 1892 une livre de carborundum se payait 50 francs, elle valait, au mois d'octobre 1897, 94 centimes.

LA CULTURE DES DATTES EN PERSE

(*Journal of the Society of Arts.*)

Le dattier est un arbre indigène dans la partie méridionale de la Perse et sa culture est limitée aux régions baignées par le golfe persique ; c'est dans les plaines et les vallées jouissant d'une forte chaleur en été, et d'une douce température en hiver, que l'arbre pousse de préférence. Le dattier, en effet, est très sensible au froid, et s'il n'est pas efficacement protégé contre les atteintes des agents atmosphériques, il est voué à une mort certaine.

L'arbre ne produit de fruits qu'au bout de huit à dix ans, mais il vit plus de cent ans et atteint une hauteur de 50 à 60 pieds ; il paraît qu'il ne peut vivre dans le voisinage immédiat de la mer, et cela, probablement, à cause du sel dont l'atmosphère est saturée. Un point très important, dans la culture de cette plante, est une juste proportion d'individus mâles et d'individus femelles, afin qu'il y ait toujours une quantité de pollen suffisante pour les besoins de la fécondation.

Les dattiers produisent en Perse, annuellement, 4350000 kilogrammes de fruits, dont la moitié est exportée. Les dattes persanes sont inférieures, au point de vue de la saveur et du volume, aux dattes arabes, ce qui est dû, sans doute, à ce que les Arabes et les Turcs apportent plus de soin à la culture.

Des quantités considérables de dattes sont employées pour la préparation de sirops, de vinaigres et d'une liqueur appelée *arrack* ; mais il ne semble pas que ces produits soient appelés à être exportés.

L'INDUSTRIE DE LA PORCELAINE

EN ALLEMAGNE

(*U. S. Consular Reports.*)

L'industrie de la porcelaine a acquis en Allemagne, en peu de temps, un développement assez considérable.

A côté des fabriques appartenant à l'Etat et établies à Berlin et à Meissen, il existe un grand nombre d'établissements particuliers.

Il n'y a pas bien longtemps encore, l'Allemagne devait s'adresser, pour les porcelaines de qualité supérieure, à l'étranger et notamment à la France ; actuellement, au contraire, c'est l'Allemagne qui inonde le marché de ses produits, qu'il n'est pas rare de trouver même en France.

En 1880, les exportations de porcelaines allemandes n'ont atteint que 66,830 quintaux, tandis que quinze ans plus tard elles ont dépassé 201.000 quintaux. Pendant les dix dernières années, les exportations ont doublé et leur valeur atteint actuellement le chiffre de près de 25 millions de francs. Les principaux pays d'importation de la porcelaine allemande sont les Etats-Unis et l'Angleterre et ses colonies. Ensuite viennent la Hollande, la Suisse, l'Autriche-Hongrie, la France, la Belgique, les pays scandinaves, le Chili, la république Argentine et le Brésil.

Pendant les trois premiers mois de l'année courante, les produits exposés ont atteint 43.000 quintaux contre 34.000 quintaux en 1895.



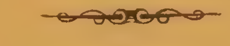
DISTILLATION SÈCHE

DE LA SCIURE DE BOIS EN NORVÈGE

(*Pharmaceutical Journal.*)

La fabrication d'acide acétique, d'alcool méthylique et de goudron est une industrie toute récente en Norvège. A Fredrikstad il existe déjà une usine à même de distiller dix mille tonnes de sciure de bois par an ; cette usine produit également des briquettes faites de charbon de bois et exportées aux Pays-Bas.

Les acides sont principalement jetés sur le marché allemand, tandis que le goudron est utilisé dans le pays même.



CONCOURS POUR

L'INVENTION D'UN DÉNATURANT

Chambre syndicale de la Parfumerie Française.
Siège du Syndicat : 13, rue d'Enghien, Paris.

Le Syndicat de la Parfumerie Française a décidé d'ouvrir, entre tous les chimistes français, un concours pour l'*Invention d'un dénaturant de l'alcool* susceptible d'être employé dans la fabrication des produits de la Parfumerie.

Un prix de **cinquante mille francs** sera attribué au chimiste français qui aura, le premier, avant le *15 juin prochain*, trouvé et fourni le meilleur moyen de dénaturation.

L'alcool dénaturé par le procédé demandé devra répondre à toutes les exigences de la fabrication de la Parfumerie et pouvoir être employé même pour les Eaux dentifrices.

A titre de simples renseignements, le Syndicat de la Parfumerie Française indique que le dénaturant à trouver devra être incolore. Il ne devra en aucune façon modifier l'odeur ni le goût de l'alcool. Il devra être dénué de toute action chimique, en général, afin de n'altérer ni l'alcool, ni les parfums. Il ne devra pas atténuer le pouvoir dissolvant de l'alcool pour les essences, ni pour toute autre matière employées en Parfumerie.

Il ne devra pas être toxique, ni nocif.

Son prix devra être suffisamment bas pour que la

dénaturation ne soit pas onéreuse et dans le cas où l'inventeur se réserverait la fabrication ou l'exploitation du produit dénaturant, il devrait indiquer le prix maximum auquel il s'engagerait à vendre et fournir à tous les fabricants de Parfumerie de France, pendant au moins quinze ans, ledit produit.

Au point de vue fiscal, il sera nécessaire que ce dénaturant, une fois incorporé dans l'alcool, ne puisse pas en être séparé pratiquement et économiquement par un moyen chimique ou physique et qu'une opération ou une réaction simple puisse déceler facilement, dans tout liquide alcoolique, la présence de ce témoin de la dénaturation.

Les chimistes qui auraient à proposer un dénaturant devront le soumettre à l'examen du bureau du Syndicat qui l'étudiera de concert avec son inventeur.

Les mémoires de proposition devront être déposés au Secrétariat du Syndicat avant le *15 juin 1898*. Contre la remise de chaque mémoire, il sera délivré un reçu daté et numéroté extrait d'un livre à souche, lequel fera foi pour la priorité du dépôt. Ce reçu mentionnera la devise adoptée par le déposant, ainsi que les signes extérieurs du pli contenant le mémoire. Cette devise sera répétée sur le mémoire et sur un second pli renfermant le nom de l'inventeur. Celui-ci devra inclure dans cette seconde enveloppe son acceptation des conditions du concours.

Les mémoires seront ouverts le *15 juin* par le bureau du Syndicat. A partir de cette date, les chimistes ayant pris part au concours devront se mettre à la disposition du bureau pour tous essais et expériences en fournissant le produit dénaturant, et, dans le cas d'acceptation de son procédé, l'inventeur donnera son concours au Syndicat pour tous renseignements à fournir à l'Administration des contributions indirectes.

Il est formellement stipulé que le bureau sera seul juge des qualités des procédés qui lui seront soumis et qu'à cet égard aucune contestation ne sera admise quelle que soit sa décision.

Il est aussi formellement stipulé que le prix ne sera acquis que le jour où la dénaturation fonctionnera, c'est-à-dire lorsque, après son acceptation par le Syndicat de la Parfumerie, le procédé aura été accepté par les contributions indirectes et mis en pratique.

Les chimistes devront, en déposant leur mémoire, accepter par écrit les conditions ci-dessus, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Pour tous renseignements complémentaires et pour le dépôt des mémoires, s'adresser au siège du Syndicat, *13, rue d'Enghien*, où le secrétaire se tiendra à la disposition des intéressés tous les matins, de 10 à 11 heures.

Le président : P. PROT.

PROPRIÉTÉS DE L'AIR LIQUÉFIÉ

M. Tripler a présenté, à l'une des dernières séances de la Société de Chimie de New-York, 2 litres d'air liquéfié contenu dans un récipient entouré de plusieurs couches de feutre. En le versant dans une capsule en verre, en porcelaine ou en fer, ce liquide entra en ébullition jusqu'à ce que la capsule fût refroidie à la température du liquide, soit à environ — 180° C. Des gouttes d'air liquéfié, tombant sur la table, prirent aussitôt la forme sphérique ; ces globules s'agitaient et tournaient rapidement comme des gouttes d'eau tombant sur une plaque rougie au feu. Versé dans un verre à pied, le liquide entra aussitôt en ébullition, puis devint louche en donnant un précipité cristallisé de bioxyde de carbone, impureté qui se trouvait dans l'air. On a pu séparer ce précipité par filtration à travers un filtre ordinaire en papier et recueillir la liqueur filtrée dans un cylindre en verre à double paroi. Après avoir fait le vide dans l'espace annulaire, l'air liquide transparent, d'une couleur bleutée, ne s'est évaporé complètement qu'au bout d'une heure. Dans les expériences faites, on a constaté notamment que le fer devient très fragile après une immersion dans l'air liquéfié en évaporation.

(*Génie civil*, avril 1898).

BIBLIOGRAPHIE

Les gaz de l'atmosphère, par W. RAMSAY, traduit de l'anglais, par G CHARPY. 1 volume in-8° carré de 194 pages avec 6 figures, cartonné à l'anglaise. Prix : 5 fr. (Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris).

Le livre de William Ramsay est l'exposé de la genèse des découvertes suscitées par la recherche de la nature de l'air et des propriétés des gaz qui le constituent.

Les chapitres I et II sont consacrés aux tentatives de Boyle, de Mayow et de Hales que dominaient encore les théories de l'air considéré par les anciens comme un corps simple dont l'homogénéité pouvait, à la rigueur, subir l'influence d'effluves cosmiques. — A ce point du livre, nous sommes au milieu du dix-septième siècle. – Les recherches se succédaient empreintes des idées de la scolastique et dans l'ardeur des discussions théologiques lorsque survint Black qui, en découvrant l'acide carbonique, apporte à l'analyse la contribution du fait expérimental soutenu par des mesures quantitatives précises.

Ayant ainsi fait pressentir l'avènement des lois de combinaison, William Ramsay presse son étude et nous montre, tour à tour, Daniel Rutherford, Priestley et Scheele découvrant l'azote et l'oxygène, et, enfin, le couronnement de l'œuvre par la mémorable expérience de Lavoisier qui fit s'anéantir les théories du phlogistique.

Les chapitres V, VI, VII sont consacrés entièrement à la retentissante découverte de l'argon, par

l'auteur et son collaborateur, lord Rayleigh. — A cet égard, l'homme de science et le praticien trouveront dans ce livre les matériaux, disséminés partout ailleurs, sur lesquels s'édifia la découverte de l'argon et des propriétés qui caractérisent ce nouveau gaz. — De même, tous ceux que peuvent servir des connaissances simplement élémentaires de chimie rencontreront, dans l'ouvrage de William Ramsay, l'intérêt qui s'attache à l'étude d'un point si important de la science moderne.

Spectroscopie biologique. — *Spectroscopie de l'urine et des pigments*, par Hénocque (A.), directeur adjoint du laboratoire de physique biologique du Collège de France. Petit in-8 (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Broché, 2 fr. 50; cartonné, 3 francs.

Ce volume est le complément des deux Aide-Mémoire de *Spectroscopie biologique* publiés antérieurement. Les deux premiers chapitres sont consacrés à la *Spectroscopie de l'urine*, la plus importante des excrétions, par son rôle physiologique et ses modifications pathologiques. Les pigments tels que les urobilines, l'urospectrine, l'indican, l'uroérythrine et l'urohématoporphyrine y sont étudiés ainsi que l'hémoglobinurie et, en général, la recherche du sang et de la bile dans l'urine.

Les produits médiats, la stercobiline et son rôle forment un chapitre. La *Spectroscopie des pigments* est exposée suivant une division en groupes naturels; tels sont les pigments respiratoires (chlorocruorine, hémoérythrine, etc.), les lipochromes ou lutéines, les mélanides, les pigments tégumentaires; ceux qui proviennent de sécrétions spéciales, comme l'aplysine, la punicine, le carmin, la chlorophylle animale; enfin, les pigments microbiens. Sous le titre *Docu-*

ments techniques, sont réunis, d'une part, divers procédés dans lesquels on utilise les hématoscopes, pour l'analyse diaphanométrique du lait ou du sang et, d'autre part, divers appareils servant à l'étude spectroscopique des tumeurs ou des tissus, tels que les microspectroscopes et l'hématoscope micrométrique, dont les applications sont déjà fort importantes, et, enfin, le spectrophotomètre différentiel sans polarisation de d'Arsonval.

Ce volume se termine par un *Index bibliographique*, comprenant les travaux cités dans les trois Aide-Mémoire de *Spectroscopie biologique*, et établissant entre eux le lien nécessaire pour que leur réunion constitue un manuel de spectroscopie biologique.

Précis de botanique médicale, par L. Trabut, professeur d'histoire naturelle médicale à l'École de plein exercice de médecine et de pharmacie d'Alger. *Deuxième édition, entièrement refondue*, 1 vol. in-8° de 740 pages avec 954 gravures dans le texte, 8 francs. Librairie Masson et Cie, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.

L'étude des végétaux, faite en vue d'en retirer les données applicables à la médecine, constitue la botanique médicale, science bien ancienne, née avec la médecine des temps primitifs et qui est depuis longtemps et reste la principale source où puise la thérapeutique : d'un autre côté, par la bactériologie, elle devient la base de la pathogénie.

Dans ce petit volume, l'auteur s'est efforcé de condenser les notions de botanique médicale indispensables au médecin comme au pharmacien. Éliminant toutes les obscurités et les longueurs, il a cherché à accumuler, dans ces quelques pages, des renseignements précis et pratiques. Il est bien difficile de séparer la botanique médicale de la matière médicale; aussi, l'auteur n'a-t-il pas hésité à citer les principales drogues d'un usage courant, après avoir donné les caractères des plantes qui les fournissent. Un grand nombre de figures (954) accompagnent et facilitent les descriptions en permettant d'analyser les caractères des plantes et de vérifier les détails de leur organisation.

Manuel pratique du teinturier, par J. Hummel, directeur du collège de teinture de Leeds, *édition française*, par F. Dommer, professeur à l'école de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris et à l'école des hautes-études commerciales. Un beau volume in-16, de 550 pages, 80 figures dans le texte. Prix franco, 7 fr. 50. Librairie Bernard Tignol, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins, Paris. Envoi franco contre mandat-poste ou chèque sur Paris.

Voici comment M. F. Dommer annonce cet ouvrage :

« Le traité de la teinture des tissus, du professeur Hummel, est le livre classique des teinturiers anglais.

Nous avons pensé qu'il ne serait pas sans intérêt, pour les teinturiers français, de connaître cet ouvrage, où le praticien trouvera, à côté de la théorie, la pratique raisonnée des opérations de teinture, en même

temps qu'une étude complète des matières colorantes, considérées au point de vue de leurs applications.

C'est dans ce but que nous publions cette traduction, faite d'après *une nouvelle édition du traité*, parue par livraisons dans le *Technical Educator*.

Nous tenons à adresser ici nos vifs remerciements à M. Grandmougin, le savant chimiste coloriste des établissements Kœchlin frères, à Mulhouse, du précieux concours qu'il nous a prêté pour la mise au point de cet ouvrage, qui, nous l'espérons, recevra en France le même accueil qu'à l'étranger ».

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Etiologie du rhumatisme ; par Bloch.

Arthrite rhumatismale de l'articulation crico-arythénoïdienne ; par Zelensky.

Anatomie pathologique :

Infection secondaire par les bacilles de la tuberculose ; par Hansemann.

Physiologie :

Hobday : L'acide cyanhydrique comme antidote du chloroforme.

Pathologie interne :

Troubles de la miction chez les enfants et leurs traitement ; par Kutner.

Obstétrique :

Accouchement anormal et fibrome utérin ; par O. Falk.

Thérapeutique :

James Douelan : Traitement de la laryngite tuberculeuse par des injections sous-muqueuses de gaïacol.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers	98
Etude sur les maladies du cidre et les moyens de les prévenir et de les arrêter dans leur développement ; par M. E. Rigaud	99
Trouble	99
Pousse	99
Fleurs	100
Graisse	100
Amertume	101
A propos de bibliographie chimique (2e note) ; par M. L. L. de Koninck	101
Les explosifs et le grisou en Belgique ; par M. Schmerberger	103
Résumé des expériences faites aux charbonnages de Marchienne, en août et septembre 1890	104
Les alcools dénaturés ; par M. Petit	105
Sur les émaux à haute dilatation ; par M. Saglio	105
Dosage du sucre dans l'urine ; par M. Arthur Mc Kellar	106
Méthode par fermentation	106
Méthode de Moore	106
La production minière de la Nouvelle-Calédonie	107
Le caoutchouc à Madagascar	107
Une nouvelle application du sélénium	107
Le pétrole à Java	107
Sur la recherche de l'amidon dans le chocolat	108
Bibliographie	108
Jahrbruch der Organische Chemie de Gaetano Minunni de Palerme	108
L'incendie ; par Félicien Michotte, ingénieur	108
Etude scientifique et juridique sur les combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes, etc. ; par E. Tabariès de Grandsaignes	108
Petites nouvelles	110
Annonces	109-112

ÉTUDE SUR LES
MALADIES DU CIDRE
ET LES MOYENS DE LES PRÉVENIR ET DE LES ARRÊTER DANS LEUR DÉVELOPPEMENT

Par **M. E. Rigaud** (1).

Les maladies du cidre puisent leurs causes à de nombreuses sources : on doit reconnaître cependant dans presque tous les cas l'action d'un agent unique, le ferment. Cet organisme peut être apporté par le fruit lui-même, par sa mauvaise qualité, par un mélange mal compris des variétés employées à la fabrication, par l'air au cours des diverses opérations, par les eaux de macération, par les outils employés.

Quelques réactions chimiques peuvent aussi se produire sur les cidres mal fabriqués ou placés dans de mauvaises conditions, d'où résultent des altérations qui enlèvent à la boisson tout ou partie de ses qualités et la rendent impropre à la consommation.

Nous allons passer en revue les diverses maladies auxquelles le cidre est sujet, en indiquant leurs causes, leurs caractères spécifiques, et les remèdes à apporter pour les combattre, tempérer ou annihiler leurs mauvais effets.

Ces maladies ou altérations sont les suivantes : Trouble. — Pousse. — Graisse. — Fleur. — Amertume. — Acidité. — Noircissement.

Trouble

Le trouble ou opacité n'est pas une maladie proprement dite : c'est le résultat d'une fermentation à une température trop basse, inférieure à 10 12°, ce qui a lieu surtout dans les années humides, pluvieuses, quand l'arrière-saison est froide, lorsque les fruits ont mûri avec peine et sont pauvres en principes sucrés.

Le même cas se produit dans les années où la température change brusquement, où les froids arrivent de bonne heure ; si les caves ou celliers ne sont pas suffisamment garantis contre les variations de la température extérieure, la fermentation est arrêtée ou interrompue, se fait mal et la clarification est imparfaite.

Les pommes trop mûres, mal conservées, gelées, donnent aussi lieu à des cidres troubles.

Les causes fondamentales du trouble sont donc la pénurie de matière sucrée et une température insuffisante, d'où résulte un manque d'activité du ferment producteur d'alcool ; c'est sur ces deux points que se portera notre attention pour remédier au mal.

La première opération consistera à coller le cidre avec 10 grammes de tannin pur, à soutirer quatre ou cinq jours après dans un fût propre et fortement méché.

On prend ensuite deux litres de bon cidre dans lequel on dissout, en le faisant tiédir, 200 grammes de sucre ; on verse dans le tonneau et on agite vigoureusement avec un bâton fendu introduit par la bonde, afin d'obtenir un mélange aussi parfait que possible. Le fût aura été placé dans une cave dont la température se tiendra entre 15° et 20° afin d'avoir une fermentation rapide ; il sera bon de tirer 3 à 4 °/o du contenu du fût, de chauffer ce cidre à 60° puis de le renverser par la bonde.

Sitôt cette nouvelle fermentation terminée, on collera une seconde fois avec 10 grammes de tannin pur ; ainsi on hâtera la précipitation des matières en suspension et la clarification n'en sera que plus rapide et plus complète. Les doses indiquées sont pour un hectolitre.

(1) *Bulletin de la Société de Rouen*, mars-avril, 1898.

M. Hauchecorne, d'Yvetot, conseille le procédé suivant dans son ouvrage intitulé « Le Cidre ».

« Prendre un petit pain de craie, le faire sécher pour lui enlever toute odeur, en le déposant sur une pelle à feu placée sur des charbons ardents. La craie tombe en poussière, et, aussitôt refroidie, on la délaie avec soin dans un litre de cidre qu'on verse doucement dans le fût, de façon à ce qu'il reste à la surface du liquide ; puis on introduit un bâton fendu qui doit plonger dans le liquide à peine de 2 centimètres. On agite légèrement pendant une ou deux minutes, et on bonde le fût. Deux jours après, la craie, ainsi divisée, a gagné lentement le fond du tonneau en entraînant avec elle les matières en suspension qui troublaient la transparence de la boisson ».

C'est simplement un collage à la craie ; nous préférons celui au tannin, cette substance étant assez souvent en quantité suffisante dans les fruits dont les cidres sont troubles

Certains préconisent le filtrage ; ceux qui ont pratiqué cette opération savent que le cidre n'est pas facile à filtrer ; ils ont constaté aussi que, le plus souvent, le trouble reparaît au bout de quelque temps. Le filtrage ne peut être utile qu'avant de procéder à une nouvelle fermentation par l'addition de sucre, comme il a été dit précédemment, mais cette pratique nous paraît superflue, étant donné surtout qu'elle est très difficile à réussir. L'emploi unique du tannin n'est pas non plus un remède, car il n'obvie ni au manque de sucre, ni à l'insuffisance de température.

Il existe encore un remède contre les cidres troubles, autrefois usité en Normandie, et qui consiste à délayer 50 grammes de céruse dans un hectolitre de cidre ; nous ne rappelons ce procédé que pour en faire ressortir les dangers ; les boissons ainsi traitées provoquent chez ceux qui en usent des douleurs abdominales aiguës, symptômes d'empoisonnement, et en effet la mort finirait par atteindre les personnes qui feraient un usage habituel de cidre ainsi traité.

Pousse

Cette maladie est due à une fermentation anormale qui se manifeste au printemps, à la montée de la sève et aussi au milieu de l'été.

Quand on perce le tonneau, le liquide, plus ou moins trouble, jaillit avec force ; on dit qu'il a la *pousse* ; sa saveur est profondément altérée, il prend le goût, la saveur des cidres noirs ou tués, quelquefois on perçoit une acidité assez prononcée.

L'auteur du mal est un ferment qui, vu au microscope, se présente sous la forme de minces filaments de longueur variable et à très faible diamètre.

Cet accident se manifeste le plus souvent dans des caves trop chaudes, sur des cidres troubles, mal clarifiés. On enraye cette fermentation par le collage au tannin et le transvasage dans un fût fortement méché, en ayant soin auparavant de mettre celui-ci dans une cave à température fraîche, aux environs de 12°.

Nous ferons remarquer que les 10 grammes de tannin peuvent être remplacés par 30 grammes de cachou ou 50 grammes d'écorce de chêne en poudre. Le cachou se dissout assez difficilement ; l'écorce de chêne peut communiquer un goût désagréable ; pour ces raisons, nous donnons la préfence au tannin.

Le tannin à l'alcool convient très bien ; le tannin à l'éther est beaucoup plus léger encore et se répartit mieux dans la masse liquide à traiter, mais il laisse un goût d'éther, qui cependant ne persiste pas bien longtemps. C'est celui que nous employons d'habitude.

Il arrive quelquefois, avons-nous dit, que le cidre poussé a pris une pointe d'acidité. Dans ce cas, le traitement indiqué doit être complété par l'addition de 100 grammes de tartrate neutre de potasse, dissous préalablement dans un ou deux litres de cidre tiède.

Fleurs

Les fleurs consistent en des moisissures blanches qui se développent et forment une pellicule à la surface des cidres en vidange peu alcooliques, mal préparés et laissés au contact de l'air. Le cryptogame auteur du mal est le *mycoderma vini*, ferment que le microscope fait voir sous formes de globules ovales, présentant à l'intérieur une ou deux vacuoles ; ces globules sont d'abord réunis en chapelets bourgeonnants, puis ils se disjoignent et deviennent isolés. Sous leur influence, l'alcool s'oxyde complètement pour se transformer en acide carbonique et en eau.

On comprend donc combien il est important de combattre cette maladie, puisque sous son influence les cidres deviennent plats, sans valeur, par suite de la disparition de l'alcool.

Pour remédier au mal, il faut écarter le mycoderme et remonter la boisson en alcool et en tannin. On prépare un fût bien propre, rincé avec un verre de bonne eau-de-vie, puis fortement méché ; on soutire le cidre malade dans ce fût, ayant soin d'arrêter cette opération avant que les fleurs ne passent par la cannelle ; on ajoute par hectolitre un demi-litre d'alcool bon goût à 90° dans lequel on fait dissoudre 10 grammes de tannin pur en poudre. Il faut avoir soin de tenir le fût bien fermé ou de le surmonter d'une bonde hydraulique ou analogue, dont le but est d'empêcher un contact exagéré avec l'air extérieur.

Il y a des personnes qui se contentent de faire le plein dans le tonneau avec d'autre cidre, de façon à faire déborder et entraîner au dehors les fleurs qui se tiennent à la surface du liquide D'autres soutirent lentement et avec beaucoup de soin dans un tonneau soufré d'une dimension un peu moindre qu'on remplit jusqu'à la bonde, et que l'on bouche le mieux possible.

Graisse

La graisse est le résultat d'un ferment spécial apporté par des fûts ou des instruments malpropres ; elle est aussi le fait d'un jus chargé de matières gommeuses et pauvre en tannin ; le cidre prend une consistance visqueuse, gluante ; il devient filant et tourne au gras.

Le ferment auteur de la graisse se présente sous forme de chapelets, de petits globules sphériques, qui s'entourent d'une sorte de gelée. Ces filaments, pris dans une glaire plus ou moins résistante, forment par leur enchevêtrement, tantôt de longues houppes soyeuses qui communiquent au liquide une consistance huileuse, tantôt de larges membranes mucilagineuses qui nagent dans une gelée au milieu du liquide.

M. C. Houlliert, docteur ès-sciences, qui a étudié spécialement le microgerme de la graisse, en fait un Nostacée de la tribu des Oscellaires et lui donne le nom d'Oléonostœ monoliforme ; c'est le même que l'on rencontre fréquemment dans les vins blancs graisseux. Un certain degré d'humidité, une température modérée sont favorables à son développement ; mais c'est surtout la présence de germes antérieurs qui donne à la maladie sa plus grande intensité ; les eaux malpropres employées à la macération des marcs, paraissent constituer le mode le plus ordinaire de contamination, ce qui explique le caractère essentiellement endémique de cette affection, qu'aggrave encore l'insuffisance du tannin dans le cidre.

Cette maladie semble être beaucoup plus fréquente sur les cidres et les vins blancs en bouteilles que sur ceux en fûts, ce qui fait supposer que le ferment est surtout anaérobie.

Le remède préventif consiste dans une grande propreté des appareils et ustensiles destinés à la fabrication, dans l'emploi d'eau de macération propre, saine, exempte de matières organiques, dans l'usage de fûts propres et soufrés, enfin dans un départ rapide de la fermentation.

Les remèdes curatifs résident dans l'emploi des astringents qui coagulent le ferment. Beaucoup d'auteurs recommandent l'emploi par hectolitre de 5 à 6 grammes de tannin pur, ou son équivalent soit en cachou, soit en noix de galle. Cette proportion est trop faible, surtout pour des boissons pauvres en tannin. La dose pour un collage est de 10 grammes ; elle ne saurait être inférieure à ce chiffre, soit 50 grammes de cachou ou 20 grammes de noix de galle en poudre. On dissout ces substances dans 2 ou 3 litres de cidre chauffé à 60° ; on verse dans le fût et on mélange comme pour un collage.

L'effet serait encore plus complet si on ajoutait à cette dissolution un quart de litre d'alcool à 90°.

Dans le cas où le tannin est en quantité suffisante, on obtiendra la coagulation du ferment tout simplement par l'addition d'un quart de bon alcool pour chaque hectolitre de cidre.

Au bout d'un certain temps, assez court d'ailleurs, le cidre reprend sa fluidité normale et peut être soutiré dans un fût très propre et méché.

La macération de la pulpe du cidre pendant 24 ou 48 heures provoque la dissolution du tannin et constitue un remède préventif contre la graisse.

Les vins blancs sont fréquemment sujets à cette maladie, ce qui tient à leur mode de préparation, par suite duquel le tannin de la grappe n'est pas dissous dans le vin.

Dans certains pays, on prévient la graisse en mélangeant au moût, avant ou pendant la première fermentation, quelques litres de jus de poires à cidre réduit sur le feu à l'état de sirop.

On sait que les poires sont très riches en tannin, cette addition de sirop se traduit donc par un apport de tannin.

Nous avons vu des vins blancs dosant jusqu'à 12° d'alcool être fréquemment atteints de la graisse, surtout en bouteilles, ce qui prouve que c'est bien la pauvreté en tannin, et non en alcool, qui est la cause de cette affection.

Les producteurs de ces vins usent d'un moyen particulier pour faire disparaître, au moins momentanément, l'aspect huileux du vin en bouteilles ; ils en versent un verre, puis ils agitent fortement le liquide restant qui reprend aussitôt son aspect naturel : la saveur spéciale aux vins gras disparaît également en partie.

Les filaments du ferment sont brisés par cette agitation et le liquide s'écoule normalement.

C'est sur le même principe qu'est basé le traitement qui consiste à faire passer plusieurs fois le cidre gras dans un tuyau de fer blanc de un mètre de long, fermé à l'une de ses extrémités, s'adaptant exactement par l'autre au récipient où se trouve le liquide, et garni sur toutes ses parois d'une multitude de petits trous. Les filaments constitutifs du ferment sont dissociés, brisés, le liquide est fortement aéré, toutes conditions défavorables à son développement. Cependant ce moyen n'est pas radical, la maladie réapparaît quelquefois.

Souvent aussi cette affection disparaît d'elle-même aux époques de l'année où le cidre éprouve une nouvelle fermentation, mais il n'en a pas moins été affaibli par le travail du microgerme.

AMERTUME

L'amertume est beaucoup plus commune dans les vins que dans les cidres ; elle se développe dans les vins fins, particulièrement dans les crûs de Bourgogne ; elle n'atteint que les boissons déjà vieilles, à partir d'un an pour les cidres, de deux ou trois ans pour les vins.

Cette maladie est due à un ferment organisé, mais qui diffère de celui de la fleur et du ferment acétique en ce qu'il vit au sein du liquide et que le contact de l'air ne lui est pas nécessaire. Ce microorganisme affecte la forme de bâtonnets courts, isolés, tantôt droits, tantôt plus ou moins coudés. M. Andouard, directeur de la station agronomique de la Loire-Inférieure, croit l'avoir isolé, car en 1894, dans du cidre fabriqué depuis un an et doué d'une amertume très prononcée, il a trouvé un ferment à l'aide duquel il a communiqué une amertume intense à du cidre dont la fermentation était presque achevée. La culture n'a pu être renouvelée, le ferment étant mort dans le cidre où on l'avait introduit, mais tout fait supposer qu'on était bien en présence du ferment de l'amertume. En tout cas, l'origine microbienne de cette maladie ne fait aucun doute.

Sous l'influence de ce ferment, les boissons alcooliques prennent d'abord un goût fade, bientôt elles deviennent amères, enfin la matière colorante se décompose et l'altération est complète.

La pauvreté du cidre en tannin et en acide est une des causes favorables au développement de l'amertume ; elle se montre aussi dans les cidres auxquels on a ajouté, pour en relever le degré alcoolique, un mélange de sirop de fécule mal préparé. Le remède est indiqué par la connaissance des causes de l'affection : addition de sucre et de tannin comme dans les cas de trouble ou de pousse ; soutirage dans un fût propre et méché ; d'où addition de 200 à 250 grammes de sucre et de 10 grammes de tannin par hectolitre, température de 15° à 20°, réchauffage au besoin par l'addition de quelques litres de cidre chauffé à 60°, afin d'avoir une fermentation immédiate et rapide, puis collage, soutirage et bondonnage soigné.

Les paysans de la Picardie mélangent le cidre atteint avec du cidre nouveau, ou mieux encore le repassent sur du marc frais ; ils le rajeunissent. Ces pratiques sont rationnelles, car elles tendent au but indiqué ; nouvelle fermentation, apport de sucre et de tannin ; toutefois, l'opération est aléatoire en ce sens que le sucre et le tannin apportés par le marc ou le cidre nouveau ne sont pas dosés et sont généralement insuffisants, ce qui fait qu'un cidre ainsi traité doit être bu de suite ; sa conservation ne peut guère aller au-delà de quelques mois.

Nous avons eu personnellement maintes occasions de traiter les diverses maladies du cidre, sauf celle de l'amertume que nous n'avons constatée que dans des vins vieux en bouteilles. Il nous a été donné de faire une remarque assez typique sur cette affection ; un certain vin en bouteille était atteint d'amertume : on le mit à part et on ne s'en occupa plus ; deux ans après, le domestique envoyé à la cave, pour remonter du vin bouché, se trompa et apporta de ce vin qui fut trouvé délicieux : le ferment avait accompli son évolution, était mort, les produits amers avaient dû se précipiter ou être annihilés par le travail ultérieur d'un autre ferment. Au dire de certains viticulteurs, il en serait de même pour les vins graisseux en bouteilles, ce qui n'a rien d'étonnant puisque le même phénomène se produit quelquefois pour les cidres gras en fûts lorsque l'influence des chaleurs printanières provoque une nouvelle fermentation alcoolique. Mais pour les cidres amers en fûts, il ne faut pas compter sur les bons effets d'une nouvelle fermentation ; on n'arriverait qu'à une altération complète. Le seul bon conseil que l'on puisse mettre en pratique, c'est de procéder au plus vite au traitement que nous avons indiqué.

(*A suivre*).

A PROPOS DE BIBLIOGRAPHIE CHIMIQUE (2e note).

Par **M. L. L. de Koninck.**

Dans une note précédente (1), j'ai posé la question : « Des moyens destinés à mettre les chimistes à « même de connaître, autant que possible, tous les « ouvrages isolés se rapportant à la chimie et tous « les travaux de chimie paraissant dans les publica- « tions périodiques. »

Je faisais remarquer que j'entendais le mot *chimie* dans l'acception la plus large ; j'aurais pu ajouter — ce qui ressort, me semble-t-il, au surplus, de cette première déclaration — qu'il en était de même du mot *chimiste*, celui-ci comprenant, dans ma pensée, non seulement les chimistes proprement dits, mais aussi toutes personnes qui, théoriquement ou pratiquement, s'occupent de chimie, notamment les industriels de certaines catégories, les verriers et les métallurgistes, par exemple.

J'ai exposé, dans ma première note, le moyen qui me paraissait le meilleur pour atteindre le but désiré, en ce qui concerne les ouvrages isolés ; il me reste à traiter la seconde partie de la question posée, celle qui a rapport aux travaux paraissant dans les publications périodiques.

Ici, plus encore, beaucoup plus même que pour les livres isolés, il importe aux personnes que les questions de chimie intéressent à quelque titre que ce soit, mais surtout et tout particulièrement à celles qui se livrent à des travaux de recherche, d'être mises rapidement, sûrement et, si possible, complètement et sans trop de peine, au courant de ce qui paraît.

Trop souvent l'on a occasion de constater, en lisant les travaux de chimie (je ne considère naturellement que cette branche de nos connaissances), que leurs auteurs sont peu ou point au courant de ce qu'ont fait leurs devanciers ; cela leur vaut fréquemment l'ennui de voir surgir des réclamations de priorité qui n'ont rien de particulièrement agréable, même si la forme en est courtoise, ce qui n'est point toujours, ou même de se voir soupçonnés de plagiat, ce qui, cette fois, est parfaitement désagréable. En tout cas ils ont perdu, au moins en partie, leur temps et leurs peines qu'ils eussent pu appliquer à d'autres recherches, s'ils avaient été bien renseignés.

Des faits de l'espèce se présentent partout, mais, il faut avoir le courage de l'avouer, dans une proportion moindre en Allemagne qu'ailleurs.

D'où provient cette différence ? De diverses causes ; sans doute de ce que la connaissance des langues étrangères est plus répandue dans le pays ; peut-être aussi du plus grand nombre de bibliothèques bien fournies existant dans celui-ci ; mais surtout de ce

(1) *Bulletin* n° 8, 1897-1898, p. 232.

que l'Allemagne possède une littérature spéciale remarquablement développée.

Pour chaque science ou groupe de sciences, voire même pour certaines parties de science seulement et pour la chimie surtout, il existe des périodiques très répandus, et la plupart de ces publications donnent rapidement des extraits ou tout au moins l'indication succincte des principaux travaux qui, publiés ailleurs, sont de nature à intéresser leurs lecteurs ; de cette manière, ceux-ci sont tenus déjà assez exactement au courant de ce qui se fait, aussi bien à l'étranger que dans les pays de langue germanique.

Ainsi, par exemple, la *Chemiter Zeitung* publie presque chaque semaine, en supplément, avec pagination spéciale, sous le titre : *Chemisches Repertorium*, un résumé des travaux de chimie pure et appliquée les plus intéressants, parus dans le monde entier.

Un autre journal, déjà ancien, — sa fondation remonte à 1830, — le *Chemisches Centralblatt*, s'est donné dès ses débuts, pour principal objectif, d'être un répertoire méthodique de ce qui se publie dans le même domaine. Dans le principe, il publiait en même temps des travaux originaux ; il y a renoncé depuis avec raison.

En France, le *Moniteur de Quesneville*, la *Revue de chimie analytique appliquée*, et le *Bulletin de la Société chimique* servent à leurs lecteurs des extraits de ce qui se publie ailleurs.

L'Angleterre n'est pas mieux lotie que la France, au contraire, sous le rapport des comptes rendus, et en Belgique, nos forces, si minimes déjà en elles-mêmes, sont encore affaiblies par leur répartition en divers périodiques presque tous spécialisés.

Notre *Bulletin* est le seul qui n'exclue aucune partie de la chimie ; espérons que le service des extraits s'y perfectionnera à mesure que, par l'augmentation du nombre de nos membres, nos ressources permettront de lui donner de l'extension.

En Angleterre et en France, comme en Allemagne et plus encore chez nous, le service des comptes rendus pèche par deux défauts : 1° les extraits paraissent souvent très tardivement et 2° de nombreux travaux ne sont pas reproduits, ni même signalés, soit qu'ils échappent aux rédacteurs, soit parce que les moyens manquent pour les reproduire.

Mais en Allemagne, la littérature périodique ordinaire est complétée par des *Jahresberichte* ou *Rapports annuels*, au premier rang desquels doit être placé, pour la chimie, celui fondé en 1847 par l'illustre Liebig et son collègue H. Kopp. Cet ouvrage, qui a eu le défaut grave de paraitre tardivement [1], donne, depuis sa fondation, l'indication succincte de ce qui paraît en fait de chimie, et cela d'une manière assez complète pour que l'on puisse admettre comme n'ayant fait l'objet d'aucun travail, tout sujet dont ses rédacteurs n'ont pas eu connaissance. Des tables décennales, dont la dernière se fait malheureusement trop attendre, facilitent singulièrement les recherches.

Malgré tous les moyens d'investigation dont on dispose en Allemagne, les auteurs n'y sont pas encore à l'abri des inconvénients d'une connaissance incomplète des travaux parus. Parfois, sans doute, c'est de leur faute, mais souvent cela provient de ce que les ouvrages à consulter n'ont pas été à leur disposition. En effet, le *Jahresbericht* et le *Chemisches Centralblatt*, qui leur permettraient en général de se renseigner, sont des publications coûteuses et dont les collections quelque peu complètes ne se rencontrent pas partout.

Nous avons exposé la situation actuelle et ses inconvénients ; y a-t-il possibilité d'améliorer l'une en obviant aux autres ?

A mon sens, il n'y a pas d'autre moyen que celui que j'ai en vue depuis plusieurs années et que j'ai même été un instant sur le point de réaliser : il faudrait fonder un journal spécial, *Répertoire général de chimie*, ne publiant, comme le *Chemisches Centralblatt*, aucun travail original, ne donnant même ni traductions ni extraits, mais seulement les *titres classés méthodiquement* de tous les articles concernant la chimie, parus dans les publications périodiques du monde entier. Ce serait donc uniquement une table générale des matières relatives à la chimie, contenues dans les journaux, annales de sociétés chimiques ou industrielles, bulletins ou comptes rendus d'académies, etc.

Pour qu'une publication semblable ait un débit assez grand pour en réduire le prix au minimum, il faut nécessairement qu'elle soit internationale, comme le *Catalogue systématique* que j'ai proposé pour les livres isolés ; il en résulte que, de deux choses l'une, ou bien les titres des travaux recensés devront être donnés seulement dans leur langue originale, ou bien ils devront être donnés tous, au moins dans les trois langues principales, le français, l'allemand et l'anglais. Mais ce dernier système triplerait et au-delà le prix de revient du Répertoire, car outre les frais d'impression qui seraient nécessairement triplés, il y aurait ceux de traduction en deux langues, de chaque titre. Je crois donc préférable de m'arrêter au système du titre original unique.

Une publication périodique française, créée depuis deux ans seulement, les *Actualités chimiques*, applique dans une certaine mesure mon système ; en effet, chaque fascicule contient, à la suite des travaux originaux, sous le titre : *Sommaire des périodiques*, une simple copie, traduite en français le cas échéant, des tables des matières des derniers numéros d'une série de journaux. Bien entendu, pour les publications non exclusivement chimiques, telles que les *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, les articles relatifs à la chimie sont seuls cités.

Une simple table des matières méthodique, telle que je la propose, ne présente pas que des avantages, je le reconnais ; mais elle aurait au moins ceux de l'économie et de la rapidité d'information, et

(1) Les années 1891 et 1892 sont seulement en cours de publication. Il est vrai que l'éditeur cherche à regagner l'arriéré et que, tout en publiant les années en retard, il a repris un service régulier à partir de 1896 ; la première livraison de cette année a en effet déjà paru.

c'est beaucoup. En effet, il est évident que ce système réduit l'impression au minimum ainsi que les frais de rédaction. Pas n'est besoin d'être grand clerc en chimie et en langues étrangères, pour copier correctement un titre et le classer dans une catégorie déterminée ; le travail de copie pourrait même être fait par un simple commis et la besogne du rédacteur-chimiste se bornerait à pointer d'abord, dans les périodiques mixtes, les titres à copier, puis à classer les titres qui, à cet effet, devraient être écrits sur fiches. Il n'y aurait pas de figures.

Cette réduction des frais au minimum, permettrait de donner, sans exagération du prix de l'abonnement, un répertoire fort complet. C'est, en effet, la question d'argent qui limite l'espace attribué aux résumés et traductions dans nos périodiques ordinaires ; la Société chimique de Paris l'a constaté tout récemment pour son *Bulletin*.

Quant à la rapidité d'information de mon *Répertoire*, pas n'est besoin d'insister, je suppose ; comme il n'y a, en réalité, pas de travail de rédaction, il ne pourrait y avoir prétexte à retard et le *Bulletin* pourrait, sans difficulté, être tenu à jouer.

Le *Répertoire général de chimie*, tel que je le conçois, aurait déjà plus d'étendue qu'on ne le suppose probablement. En effet, la *table des matières* du *Jahresbericht de Liebig et Kopp* pour 1890 — la dernière année complète à ce jour — comprend à elle seule 300 pages in-8° de petit texte très serré, bourré d'abréviations ; et elle ne donne cependant que l'indication succincte de l'objet traité et le numéro de la page ; pas de nom d'auteur et moins encore d'indication du journal où l'article a paru.

D'après cela, j'estime à un minimum de 800 pages le volume du *Répertoire* pour une année, ce qui correspondrait déjà à une feuille d'impression par semaine.

Où l'on irait si l'on voulait donner, avec les titres, des résumés des travaux, comme on le proposait au Congrès de 1894, le même *Jahresbericht* va nous l'apprendre ; en effet, l'année 1890 de cette excellente publication comprend 4,000 p. in-8° et coûte 80 marks, soit 100 francs. Il n'y a cependant pas une figure !

C'est évidemment trop cher pour que chacun puisse l'avoir dans sa bibliothèque.

L'exécution de mon projet exige sans doute que l'éditeur qui voudrait l'entreprendre, ait à sa disposition toutes les publications dans lesquelles paraissent ou peuvent paraître des travaux de chimie pure ou appliquée ; or, c'est par centaines qu'il faut les compter.

Il n'y aurait cependant de ce chef, je pense, ni grande difficulté ni grande dépense ; en effet, bien rares seront les sociétés, les académies ou les éditeurs qui n'accepteraient pas l'échange pur et simple avec le *Répertoire*. Peut-être faudrait-il faire un petit sacrifice la première année, en attendant que le nouveau venu se soit fait connaître, mais dès la seconde, l'échange deviendrait certainement la règle.

Je crois qu'un éditeur qui entreprendrait un *Répertoire général de chimie* dans les conditions que j'ai indiquées, ne ferait pas une mauvaise affaire ; il aurait, j'en suis convaincu, en supposant la publication bien faite, un nombre considérable de souscripteurs, rien que par les bibliothèques publiques du monde entier qui devraient nécessairement s'y abonner, comme devraient le faire aussi tous les laboratoires où l'on s'occupe de recherches. Enfin, si le prix de l'abonnement était modéré, un grand nombre de particuliers voudraient aussi le recevoir.

Je ne demanderai cependant pas que notre Association fasse cette entreprise ; je suis de ceux qui n'ont confiance que dans l'intérêt privé pour faire marcher une affaire. Je ne reprendrai donc pas la proposition faite au Congrès de 1894 par l'honorable M. Van Laer, à la fin de son rapport sur la question de bibliographie.

Tant que je parle bibliographie, j'en profiterai pour donner l'essor à un vœu tout platonique, qui est autant dans l'intérêt des auteurs que dans celui des lecteurs. Ce vœu, le voici :

Que les auteurs ne fassent plus usage, à l'avenir, comme cela se rencontre trop fréquemment aujourd'hui, de titres sans rapport avec la nature scientifique des publications, tels que : *Réclamation de priorité*, ou *Communication préliminaire*, ou bien encore : *Réponse à M. N****, etc. Le cas échéant, s'ils jugent semblable indication nécessaire, ils peuvent toujours la mettre en sous-titre.

Les éditeurs et les comités de rédaction de périodiques devraient tenir la main à l'application de cette mesure.

LES EXPLOSIFS ET LE GRISOU
EN BELGIQUE

Par **M. Schmerberger.**

(*Génie Civil*, avril 1898).

Le problème si intéressant de l'emploi des explosifs en présence de gaz grisouteux et des poussières de charbon, qui a donné lieu, dans les principaux pays miniers de l'Europe, à de nombreuses et intéressantes recherches que le *Génie Civil* a relatées à diverses reprises, a, depuis longtemps déjà, attiré l'attention des Ingénieurs des Mines en Belgique. Dans ce pays, en effet, où les houillères ont pris un si grand développement, on se trouve journellement en lutte avec tous les éléments pouvant provoquer des catastrophes minières et, dans ces conditions, il y avait tout naturellement lieu de se préoccuper très sérieusement de cette question de première importance, au point de vue de la sécurité du travail des mineurs. Aussi a-t-on fait, depuis de longues années déjà, de nombreuses recherches sur les différents explosifs en usage dans les houillères du pays, pour se rendre compte du degré de sécurité que présente l'emploi de chacun de ces produits dans les milieux dangereux.

Les recherches furent, en majeure partie, d'ordre expérimental, et furent effectuées dans les stations d'essais avec galerie d'expériences. L'une de ces galeries, celle de Marchienne-au-Pont, près de Charleroi, a déjà été décrite dans le *Génie Civil*. L'autre,

celle du charbonnage des Produits, à Flenu, est construite d'une façon analogue à la première ; aussi nous bornerons-nous à donner ses principales dimensions : le diamètre de la galerie, formé par une ancienne chaudière, est de 1m,50, la longueur totale de l'appareil est de 10m,90 ; le volume de la galerie est de 19 mètres cubes, mais, pour réduire le temps nécessaire à chaque expérience, on a disposé, à 4m,55 du fond, un écran fermant la chambre d'explosion, qui ne cube plus ainsi que 8 mètres. Les dispositions du canon, de la ventilation, du chauffage, etc., sont en tous points semblables à celles de la galerie de Marchienne.

De nombreuses expériences furent faites, vers cette époque, avec les grisoutites à la station de Flenu. Ces produits, presque exclusivement employés alors en Belgique comme explosifs de sécurité, montrèrent déjà un haut degré de sécurité en présence des gaz et des poussières. Un peu plus tard en 1890, une série d'essais très intéressants furent entrepris au charbonnage de Marchienne avec quelques nouveaux produits, entre autres : la forcite, l'antigrisou Favier et la grisoutite. Les résultats obtenus furent très remarquables, et M. Soupart, alors directeur du charbonnage de Marchienne, résuma tous ces travaux dans une notice, dont nous reproduisons ci-dessous le tableau général des résultats. Ces expériences furent faites devant une Commission importante d'Ingénieurs des Mines du pays, et eurent un très grand retentissement en Belgique. Elles montrèrent déjà d'une façon absolue que les grisoutites, et tout particulièrement l'antigrisou, étaient les meilleurs explosifs de sécurité employés dans les bassins houillers belges.

Un peu plus tard, deux Ingénieurs du corps des Mines de Belgique, MM. Larmoyeux et Namur, reprirent, à la même station d'essais, les recherches sur les deux seuls explosifs ayant donné des résultats absolument satisfaisants antérieurement. Ces deux produits étaient, comme nous venons de le dire, la grisoutite et l'antigrisou. Les auteurs firent paraître les résultats de leurs longues et minutieuses expériences dans la *Revue universelle des Mines* de 1892 et, un peu plus tard, dans une brochure spéciale. Nous croyons intéressant pour nos lecteurs de donner quelques indications sur ces travaux très remarquables et très complets.

RÉSUMÉ DES EXPÉRIENCES FAITES AUX CHARBONNAGES DE MARCHIENNE, EN AOUT ET SEPTEMBRE 1890.

Genres d'explosifs	Bourre	En suspension dans la galerie	Pour cent de gaz d'éclairage	Température de la galerie	Nombre d'expériences	Résultats
Dynamite n° 1	Argile.	Rien.	12	37°	1	Inflammation
Forcite supérieure	Argile.	Rien.	12	17 à 46°	4	Inflammation une fois.
	»	Poussières.	12	18 à 46°	6	— trois fois.
	Poussières.	»	12	44 à 53°	2	— deux fois.
	Sans.	»	0	20 à 37°	6	— six fois.
Grisoutite	Sans.	Rien.	12	17 à 39°	10	Inflammation sept fois.
	Argile.	—	12	17 à 48°	3	Pas d'inflammation ni de flammes.
	»	Poussières.	12	17 à 53°	4	Inflammation deux fois.
	Poussières	»	12	22 à 51°	10	— sept fois.
	Sans.	»	0	24 à 37°	5	Pas d'inflammation.
Antigrisou Favier	Sans.	Rien.	12	17 à 24°	2	Inflammation une fois.
	Argile.	»	12	17 à 48°	12	Pas d'inflammation ni de flammes.
	»	Poussières.	12	16 à 54°	10	— —
	Poussières.	»	12	26 à 54°	10	Inflammation une fois.
	Sans.	»	0	30 à 37°	6	Pas d'inflammation.

L'attention des expérimentateurs se porta tout spécialement sur les deux points suivants : l'influence de la température du milieu ambiant et celle de la longueur de la bourre. Les expériences furent divisées en deux parties : les premières furent faites avec des bourres très courtes et dans des milieux à haute température ; les suivantes, au contraire, furent effectuées avec des bourrages de 3 à 10 centimètres et à des températures variant entre 43 et 57°. Enfin, dans l'intervalle, des recherches importantes et nombreuses furent également entreprises sur les diverses propriétés des explosifs employés et tout particulièrement sur leurs forces comparatives. Ce point est, en effet, absolument capital, car il est évident qu'il ne faut pas, lorsqu'on étudie deux produits au point de vue de leur sécurité en présence des gaz, comparer les charges égales de ces deux explosifs, mais bien les charges donnant un travail équivalent, seul facteur entrant en jeu, dans la pratique, au point de vue du résultat à obtenir. MM. Larmoyeux et Namur s'occupèrent naturellement aussi de la composition des divers produits employés. L'antigrisou avait comme composition :

Nitrate d'ammoniaque	80,00 °/₀
Binitronaphtaline	10,91
Chlorure d'ammonium	9.09
	100,00 °/₀

Les grisoutites employées avaient des teneurs assez variées ; leurs compositions étaient les suivantes :

Nitroglycérine.	43,65	à	45,12 %
Sulfate de magnésie hydraté.	43,88	à	45,96
Cellulose.	10,07	à	10,70

Comme point de comparaison, on fit d'abord quelques essais avec la poudre noire qui donna, du reste, des résultats si mauvais que l'on arrêta immédiatement les expériences de ce produit. Les recherches sur les grisoutites et l'antigrisou furent, au contraire, très sérieuses et très complètes. On employait pour l'allumage, comme détonateurs, les capsules Gévelot et comme amorces, les allumeurs Schlesinger. On plaçait les charges dans un cylindre creux en bois, puis on bourrait en ayant bien soin de mesurer exactement la longueur du bourrage ; on introduisait ensuite le tout dans le canon. L'emploi du cylindre en bois n'avait absolument pour but que de protéger le plus possible le mortier des effets souvent très violents dus à l'explosion des fortes charges.

Avec la grisoutite, on fit 54 essais, dont 21 avec des bourres de poussières de charbon de 0^m,18 à 0^m,23 de longueur, à une température de 58° et avec des charges variant de 520 à 600 grammes. Il se produisit 4 explosions des mélanges gazeux. Les 33 autres expériences furent faites avec des bourres d'argile de 0^m,10 à 0^m,03 et l'on constata également 4 inflammations des gaz.

Les essais avec l'antigrisou furent également au nombre de 54, dont 22 avec bourrage au charbon et 32 avec bourrage d'argile. On constata 4 explosions dans la première série pour des bourres extrêmement réduites et 3 explosions avec garnitures d'argile de 0^m,04 à 0^m,10 et des charges de 255 grammes.

En comparant les charges ayant produit les inflammations, on trouve pour la grisoutite 478 grammes, pour l'antigrisou 255 grammes. Or, la force de ce dernier, comparativement à celle des grisoutites, est dans le rapport de 1,95 à 1. On voit donc qu'à puissance égale l'antigrisou offre un degré de sécurité supérieur.

Quoi qu'il en soit, les expériences de M. Larmoyeux et Namur démontrèrent, d'une manière indiscutable, que les deux explosifs étudiés, l'antigrisou et les grisoutites, faisaient preuve de qualités de sécurité extrêmement remarquables au point de vue de leur emploi dans les mines grisouteuses.

LES ALCOOLS DÉNATURES

Par **M. P. Petit.**

La nouvelle loi sur les alcools dénaturés apporte deux modifications : l'une, la plus importante, ramène à 3 parties la taxe de dénaturation, l'autre décide que le dénaturant sera, désormais, fourni par l'Etat.

Ce dernier point peut n'être pas aussi satisfaisant. Voyons d'abord les avantages : L'Etat fournissant son produit, celui-ci sera toujours excellent, et les laboratoires de l'Administration n'auront plus à le vérifier, d'où une source de contestation en moins. Mais, d'un autre côté, la formule du dénaturant sera tenue secrète ; cela a été dit d'une façon assez explicite à la Commission, et l'Administration pourra modifier sa formule sans crier gare. Dès lors, aucun contrôle n'est plus possible. Actuellement, quand les laboratoires disent à un dénaturateur que l'alcool n'a pas reçu assez de méthylène, celui-ci étant reconnu conforme au type, l'industrie a la ressource de faire doser l'acétone dans son alcool, et si l'analyse faite par un chimiste ne dépendant pas de l'Administration prouve une dénaturation normale, la Régie conciliante passe exceptionnellement l'éponge jusqu'à la prochaine occasion.

Une fois la composition secrète, ce système ne s'appliquera plus, et l'on peut craindre qu'il n'y ait pas amélioration, bien au contraire, à ce point de vue, et que l'honnêteté du dénaturateur et l'intégrité des agents qui ont surveillé l'opération soient très souvent suspectées par l'Administration.

Il se produit, en effet, ce fait bizarre : c'est que la Régie accuse, en réalité, ses propres agents. Je m'explique sur un exemple fréquent : Le contrôleur assiste, lui et ses agents, à toutes les opérations ; il vérifie qu'on met bien le volume voulu de dénaturant, et prend des échantillons. Au laboratoire, le dénaturant est reconnu bon, mais l'alcool dénaturé ne contient pas la dose normale d'acétone ; de là, le laboratoire conclut qu'on n'a pas mis assez de méthylène conforme au type.

Le laboratoire ne pense pas que ce soit là une accusation de négligence ou de complicité à l'égard des agents actifs, et cependant ceux-ci sentent bien le camouflet. Le fait se produira encore bien plus souvent avec des méthodes secrètes, sans contrôle possible, à moins que la Régie ne se décide à abandonner ses produits dénaturants, chers et saugrenus, pour adopter une substance commune, et sur le dosage de laquelle il n'y ait aucun doute.

Cette hypothèse serait trop séduisante. Comme son adoption laisserait du loisir aux laboratoires de la Régie, il faudrait encore faire des coupes sombres dans leur personnel, chose absolument inadmissible.

SUR LES ÉMAUX A HAUTE DILATATION

Par **M. Saglio**

Dans le but d'écouler directement l'un de ses produits, le borate de chaux naturel (pandermite), la Société du Biborax a demandé à M. Damour une étude d'émaux à hautes dilatations à base de ce corps. M. Damour a bien voulu l'accepter, à condition de pouvoir en communiquer les résultats à la Société d'Encouragement, et il nous en a confié l'exécution.

Si l'acide borique et la chaux de la pandermite contribuent à élever la dilatation, ils augmentent également la solubilité dans les acides. La difficulté du problème réside donc dans la réunion de deux qualités qui semblent, d'après cela, contradictoires : haute dilatation et insolubilité ; difficulté d'autant plus grande que la pandermite seule, avec sa teneur de 60 % d'acide borique, après fusion, n'a qu'une dilatation de 650×10^{-8}. Les essais ont cependant prouvé que la réalisation d'émaux à hautes dilatations sans sels de plomb d'une insolubilité très satisfaisante n'est pas impossible.

Sans entrer dans le détail de ces recherches, nous dirons simplement que nous avons fait, à la pan-

dermite, des additions d'abord d'un seul corps, mais en proportions variées, et que nous avons pris, parmi ces mélanges, celui qui nous donnait la plus haute dilatation ; que, partant ensuite de ce mélange binaire, nous lui avons fait d'autres additions, pour élever encore la dilatation, et ainsi de suite.

Cette méthode, dont la légitimité est contestable, nous a donné pourtant de bons résultats.

Pour obtenir l'insolubilité, nous avons introduit dans nos mélanges de la silice ; nous avons combattu l'infusibilité et l'abaissement de dilatation qu'elle communique à l'émail par du carbonate de soude.

En résumé, ces essais nous ont montré : 1° que la silice, le kaolin, la pétalite, le zircon, donnent à l'émail de l'infusibilité et de l'insolubilité, mais abaissent la dilatation ; — 2° que le phosphate de chaux augmente la dilatation, donne de la viscosité à l'émail en fusion et lui communique une certaine insolubilité ; — 3° que la cryolite, le spath-fluor et surtout le rutile (qui semble bien fixer l'acide borique) augmentent la dilatation et la fluidité de l'émail.

L'acide phosphorique semblerait donc particulièrement intéressant, puisqu'il paraît réunir en partie la haute dilatation et l'insolubilité.

Voici en terminant (voir le tableau ci-contre) quelques compositions d'émaux dont la haute dilatation ou l'insolubilité nous ont paru intéressantes.

Composition du mélange			Dilatation	Solubilité
A	Sable (de Fontainebleau)	50	1 012 (1)	0,54 (2)
	Pandermite	18		
	Carbonate de chaux	23		
	— de soude	35		
B	Sable	50	901	0,51
	Pandermite	18		
	Carbonate de chaux	41		
	— de soude	17		
	A	90	1 058	0,55
	Phosphate tricalc.	10		
	A	90	954	0,49
	Kaolin	10		
	A	90	940	0,46
	Zircon	10		
	A	90	1 016	0,70
	Rutile	10		
	A	90	936	0,47
	Pétalite[3]	10		
	A	90	976	0,58
	Rutile	5,8		
	Magnésie	4,2		
	A	90	1 019	0,71
	Cryolite	5		
	Magnésie	5		
	Pandermite	30	1 055	0,77
	Cryolite	20		
	Magnésie	50		
	Sable	40	896	0,50
	Pandermite	20		
	Kaolin	20		
	Carbonate de soude	26		
	Cryolite	5,5		

1. Ce chiffre de dilatation doit être multiplié par 10^{-8}.

2. Voici comment nous avons procédé pour obtenir ces chiffres de solubilité : l'émail porphyrisé en poudre impalpable est traité par l'acide chlorhydrique normal, c'est-à-dire faible, et porté à une ébullition de deux minutes, puis dans une étuve à 100°, où la solution reste plusieurs heures. Cette méthode est très sensible, puisque, ainsi, le verre à glace de Saint-Gobain réputé à peu près insoluble nous a donné une solubilité de 0,13 et un émail plombifère couramment employé pour fonte une solubilité de 0,61.

3. Feldspath lithinifère.

DOSAGE DU SUCRE DANS L'URINE

Par **M. Arthur Mc Kellar**

(*Pharmaceutical Journal*).

Depuis bien longtemps déjà, l'analyse des urines, surtout au point de vue de l'évaluation du sucre et de l'albumine, a attiré l'attention des médecins, et aujourd'hui encore, il suffit de consulter les publications récentes pour trouver quelque procédé nouveau propre à déceler la présence de ces deux corps.

C'est certainement la méthode de Fehling qui donne les meilleurs résultats entre les mains d'un chimiste expérimenté. Mais, d'un autre côté, elle donne lieu à de fréquentes erreurs lorsqu'on n'opère pas avec tous les soins voulus.

La méthode que je vais indiquer n'est qu'une modification de la méthode de Fehling, et elle est destinée surtout aux pharmaciens qui n'ont que peu de temps à consacrer aux analyses.

Mais avant de la décrire, je passerai en revue les différentes méthodes qui, jusqu'à présent, ont eu la plus grande vogue.

Méthode colorimétrique. — Johnson, une autorité en la matière, recommande vivement le dosage colorimétrique. Une urine diabétique, additionnée d'une certaine quantité d'acide picrique et portée à l'ébullition, se colore en rouge vif par suite de la formation d'acide picramique. La teinte sera d'autant plus intense qu'il y a plus de glucose. On dilue jusqu'à établir l'égalité de teinte entre l'urine examinée et une solution type ; on calcule la proportion de glucose.

Ce procédé ne m'a jamais donné de bons résultats, et il est très difficile de saisir le point final.

Méthode par fermentation. — L'urine suspecte est additionnée d'une certaine quantité de levure et abandonnée au repos pendant vingt-quatre heures. On détermine la densité de l'urine primitive et de l'urine ayant subi la fermentation. La levure transformant le glucose en alcool et en acide carbonique, l'urine aura une densité moindre, et la différence entre les deux densités permettra de calculer la quantité de sucre.

Ce procédé n'est pas très exact, attendu qu'une certaine quantité d'acide carbonique reste en solution. Il demande, en outre, trop de temps.

Méthode de Moore. — On chauffe à l'ébullition l'urine additionnée d'un égal volume de potasse caustique, ce qui produit, en présence de glucose, une teinte variant du brun pâle au noir suivant les quantités de glucose en présence. Cet essai, purement qualitatif, est sujet à erreurs. Il est tout à fait incertain dans le cas où il s'agit de rechercher de petites quantités de sucre. Il est incertain parce que la coloration foncée peut provenir d'autres causes (matières albumineuses, sang, épithélium, impuretés de la liqueur alcaline, etc.)

L'emploi de la méthode de Moore se bornera donc à la recherche de quantités relativement grandes de sucre.

Le procédé de Trommer est quelque peu meilleur : une solution de sulfate de cuivre additionnée d'un égal volume de potasse est portée à l'ébullition. On ajoute alors une petite quantité d'urine suspecte, et il se

forme, en présence de glucose, un précipité rouge d'oxyde cuivreux ; mais les résultats sont incertains lorsqu'il n'y a que peu de glucose.

Il est inutile de nous occuper de la liqueur de Fehling, elle est suffisamment connue à tout le monde.

La méthode de Pavy n'est qu'une modification de la précédente, et consiste dans l'addition d'ammoniaque : l'oxyde cuivreux se redissout au fur et à mesure de sa formation, ce qui fait que le terme de la réaction est plus facile à saisir qu'avec la liqueur de Fehling.

Je vais décrire maintenant un procédé dont je me sers couramment et qui est une combinaison des procédés de Trommer et de Pavy.

La solution nécessaire a la composition suivante :

Sulfate de cuivre pur . . .	90 1/2 grains
Eau distillée	2 onces, 225 grains
Glycérine	4 onces en poids

Chaque demi-once décompose trois quarts de grain de sucre.

Pour fixer le titre de cette solution, je me sers de sucre de raisin parfaitement pur et déshydraté. La solution cuprique se conserve très bien dans un flacon bouché à l'émeri.

Voici comment je procède :

Dans un petit tube, je chauffe à l'ébullition une certaine quantité de réactif cuprique avec un égal volume de potasse, et, sans interrompre l'ébullition, j'ajoute une petite quantité d'urine suspecte : essai qualitatif qui permet de conclure à la présence ou à l'absence de sucre.

Pour faire un dosage, je prélève une demi-once de la solution cuprique que je laisse tomber quantitativement dans une fiole de 4 onces de capacité, j'ajoute un égal volume de potasse et ensuite un grand excès d'ammoniaque ; le tout est alors porté à l'ébullition. Sans interrompre l'ébullition, j'y laisse tomber une quantité connue d'urine, et la réaction est terminée lorsque la couleur bleue disparaît et que la liqueur est devenue claire et limpide. Toute cette opération exige deux minutes à peu près.

LA PRODUCTION MINIÈRE
DE LA NOUVELLE-CALÉDONIE

(*Board of Trade Journal*).

Depuis le mois de janvier de l'année dernière jusqu'au mois d'octobre de la même année, la Nouvelle Calédonie avait exporté les quantités suivantes de minerais :

Cobalt	3,226 tonnes
Nickel	41,185 —
Chrome	8,050 —
Plomb argentifère	2 —

Les recherches auxquelles s'est livrée la « International Mining Company » semblent démontrer que la Nouvelle-Calédonie est le pays le plus riche du monde en nickel, cobalt, chrome et cuivre. Malheureusement la main-d'œuvre y est rare et coûteuse.

LE CAOUTCHOUC A MADAGASCAR

(*Board of Trade Journal*).

L'industrie du caoutchouc prend un certain développement dans les régions côtières, et les essais qui y ont été faits avec le genre *Ceara* ont donné des résultats très satisfaisants. Les jeunes plantes sont devenues, dans l'espace de quatre mois, des arbres de 1,50 m. Le caoutchouc à Madasgascar est extrait d'arbres, de bourgeons et de plantes rampantes ; le produit de Fort Dauphin est particulièrement intéressant, en ce qu'il se coagule spontanément à l'air, sans l'intervention d'aucun acide.

En 1895, on a exporté 537 tonnes de caoutchouc.

UNE NOUVELLE APPLICATION
DU SÉLÉNIUM

(*Eugineering and Mining Journal*).

Le sélénium a été employé dans ces derniers temps pour la fabrication des verres colorés. On obtient un verre rose en ajoutant le sélénium directement au mélange dans le creuset ; on produit un verre d'un rouge orangé en mélangeant une certaine quantité de sulfure de cadmium au sélénium destiné à être introduit dans le creuset. L'intensité de la teinte jaune dépend, dans ce dernier cas, de la quantité de sulfure de cadmium ajouté. Un avantage réel de ce procédé, c'est qu'il n'est plus nécessaire de réchauffer les produits fabriqués. On les plonge dans le mélange colorant, comme on le fait toujours pour préparer les verres rouges.

LE PÉTROLE A JAVA

(*Eugineering and Mining Journal*).

Il existe, dans la région de Lidah et Koetai, quarante puits produisant journellement 19.800 gallons, quantité qui pourrait facilement être augmentée jusqu'à 25.000 gallons (1). Tout récemment, on a découvert deux nouveaux puits avec un débit journalier de 2.400 barils environ. Dans le district de Panslan il y a quinze puits, dont le plus grand donne 2.400 barils par jour ; les puits de Tinawen ne sont que faiblement exploités. Cette dernière région a été affermée pour dix ans, et l'on compte sur une production journalière de 1.600 caisses. Il existe déjà deux raffineries et une troisième est en voie de construction. La fabrique de paraffine établie à Ploenteroen est à même de produire 6.000 livres par jour, mais elle n'est pas encore en pleine activité. Une usine située à Wonokrano pourvoit d'huile les raffineries de sucre et les chemins de fer de Java. Les statistiques des huit dernières années montrent que la production de pétrole raffiné a atteint en 1896 le chiffre de 1.250.000 caisses, contre 8.000 caisses en 1889.

Par sa position géographique, Java se trouve dans des conditions très favorables pour jeter ses produits sur les marchés orientaux.

(1) 1 gallon = 4,51 litres.

SUR LA RECHERCHE DE L'AMIDON DANS LE CHOCOLAT

(Pharmaceutische Centralhalle).

La réaction à l'iode ne permettant pas de tirer des conclusions tout à fait certaines, Posetto a cherché si l'intensité de la coloration, sa durée, etc., ne pourraient pas fournir des indications précieuses. On sait, par exemple, que l'amidon de tomates ne donne, avec l'iode, qu'une coloration d'un bleu verdâtre, tandis que l'amidon de céréales produit, dans les mêmes conditions, une coloration bleue intense et permanente.

L'auteur a fait un grand nombre d'essais avec des échantillons de cacao absolument purs et exempts de tout mélange ; il s'est servi d'un réactif composé de 5 grammes d'iode et 10 grammes d'iodure de potassium dans 100 centimètres cubes d'eau.

2 grammes de cacao desséché et finement pulvérisé ont été chauffés dans un petit tube, pendant deux minutes, avec 20 centimètres cubes d'eau et additionnés, après refroidissement, d'une nouvelle portion de 20 centimètres cubes d'eau et de 0,5 cc. de réactif. Le liquide prenait, à sa partie inférieure, une certaine coloration qui s'accentuait peu à peu et changeait ensuite de teinte après un temps plus ou moins long.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant.

Désignation	Coloration	Changement
Puerto Cabello	gris de plomb	devenant rouge après 6 minutes.
Rio Chico	bleu clair	devenant brun après 5 minutes.
Socomusco	brunâtre	reprenant sa couleur primitive après 8 min.
Guajaquil	gris-bleu	disparaît après 6 minutes.
Maraguano	brun	devenant rouge après 5 minutes.
Psaia	bleu clair	devenant brun après 12 minutes.
Surinam	gris-bleu	devenant brun après 8 minutes.
Martinique	bleu violet	devenant rouge après 2 minutes.
Bourbon	brun	devenant plus clair après 7 minutes.
Port-an-Prince	brun	devenant plus clair après dix minutes.
Cacao + 10 % d'amidon de blé	bleu intense	La couleur bleue se manifeste et dans le liquide et dans les matières solides en suspension. Après 24 heures, le liquide devient clair et les matières solides brunes.
C. + 10 % d'amidon de pommes de terre	bleu intense	
C. + 10 % de dextrine	bleu violet	
C. + 10 % de farine de châtaignier	bleu foncé	
C. + 10 % de farine de maïs	bleu foncé	

Ces réactions déterminent ainsi des modifications assez prononcées pour permettre de déceler une addition frauduleuse d'amidon. Même l'addition de 1 % de farine de châtaignier a été facilement mise à jour, car la coloration a persisté pendant cinq heures.

*

BIBLIOGRAPHIE

Jahrbruch der Organische Chemie de Gaetano Minunni de Palerme, 3e année, 1895, Leipzig, 1898, gros volume de 1 162 pages.

L'incendie, par Félicien Michotte, ingénieur.— Prix 2 fr. 50, Office technique, 21, rue Condorcet.

Dans ce volume, qui porte en sous-titre : *ce que l'on doit savoir, ce que l'on doit faire,* l'auteur a voulu combler une lacune existante, aucun ouvrage n'ayant été écrit sur ce sujet.

Dans ce but, il a étudié l'incendie dans ses diverses manifestations, dans l'habitation et dans les usages journaliers ; éclairage et chauffage. Il indique le moyen d'en prévenir les accidents et les moyens simples, à la portée de tous, pour les combattre soi-même et éviter un sinistre.

D'utiles indications sur les assurances, les secours aux blessés, les soins à leur donner, le rôle de chacun dans les sinistres, les ordonnances sur l'incendie et sur la circulation, complètent ce volume que chacun doit connaître, vu son utilité journalière.

Etude scientifique et juridique sur les combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes, faits, théories, expériences, mesures de précautions à prendre réglementations, contestations, jurisprudence. — Première partie : Etude scientifique. — Deuxième partie : Etude juridique, par E. Tabariès de Grandsaignes, membre de la Société chimique de Paris et de la Société géologique de France, Avocat, Sous-Chef du Contentieux à la Compagnie des Chemins de fer de l'Ouest. — Un volume grand in-8°. — Prix : 7 fr. 50. — Librairie Polytechnique Baudry et Cie éditeurs, Paris, rue des Saints-Pères, 15. — Liège, rue de la Régence, 21.

La question de la combustion spontanée qui préoccupe depuis longtemps le monde des savants, des ingénieurs, des industriels et des magistrats, a donné naissance, tant en France qu'en Angleterre, en Amérique et en Allemagne à de nombreux travaux intéressants ; mais la plupart ne sont que des observations de cas spéciaux, disséminés dans un grand nombre de publications diverses ; d'autres, des monographies, souvent excellentes, sur quelque substance particulière, telle que le coton, la houille,

le charbon de bois : ou sur quelque agent de la combustion spontanée, ou bien sur quelque mode de produire cette combustion dans certains corps.

Les travaux d'ensemble sont fort rares. Il était nécessaire, pour faire œuvre utile, de rechercher dans les diverses publications parues depuis deux siècles les faits et les expériences concernant la combustion spontanée, tant en France qu'à l'étranger ; toutefois l'ouvrage de M. Tabariés de Grandsaignes ne doit pas être considéré, au point de vue de la science et de l'observation, comme étant une simple compilation.

En effet, d'une part, on y trouvera mentionnés un grand nombre de remarques inédites, fréquemment relatives à des phénomènes non encore signalés, des documents utiles, tels que des expertises, émanant des personnalités les plus recommandables ; d'autre part, on constatera que l'auteur, par le groupement d'un nombre considérable d'observations et d'expériences sérieuses, s'est efforcé de ramener les manifestations de la combustion spontanée ou supposée telle, à un certain nombre de causes déterminées, d'éclaircir certains faits controversés, de réunir l'indication des moyens proposés pour prévenir les dangers ; enfin on y trouvera le résultat de recherches nouvelles sur le degré de combustibilité et le mode de combustion de certains textiles et d'autres matières fibreuses et les autres propriétés spécifiques de ces corps les plus intéressants ainsi que des expériences sur des points restés jusqu'à présent obscurs.

A point de vue juridique, on remarquera des réfé–

rences à un grand nombre de procès ou d'instructions, d'ordre criminel ou correctionnel, et aussi à des instances civiles et commerciales, les principaux texte des lois et règlements français et étrangers concernant cette matière, l'indication et la discussion des documents de jurisprudence, la solution de controverses juridiques. A la suite des arrêtés ministériels qui, jusqu'à ce jour, ont régi en France le transport par chemins de fer des matières dangereuses, et sur lesquels s'est établie la jurisprudence actuellement existante, qu'il y aura toujours lieu de retenir, on trouvera, accompagnées de commentaires, les parties utiles du nouvel et important règlement, applicable seulement depuis le 1er avril 1898. Les questions concernant les transports maritimes, au point de vue des accidents, des moyens préventifs et des litiges, sont également traitées en détail.

Ces divers éléments, ainsi groupés, pourront, à l'avenir, aider à faire la lumière dans des questions scientifiques, industrielles ou juridiques qui pourront se poser.

Les chimistes et les physiciens, les exploitants de mines et les agriculteurs, les manufacturiers et les fabricants, les armateurs et les assureurs, les entreprises de transport par terre et par eau, les ingénieurs, les experts, les magistrats des juridictions criminelle, correctionnelle, civile, administrative et commerciale, les défenseurs des parties intéressées, ces dernières elles-mêmes, qui se trouvent fréquemment dans une véritable obscurité lorsqu'il s'agit d'apprécier un fait particulier, inopinément survenu, pourront rencontrer rapidement dans cet ouvrage, sinon la solution, du moins les bases d'un examen sérieux des questions qui les intéressent.

PETITES NOUVELLES

Sont nommés membres de la commission consultative des laboratoires du ministre des finances :

MM. Berthelot, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences.

Mascart, membre de l'Institut, professeur de physique générale et expérimentale au Collège de France.

Troost, membre de l'Institut, professeur de chimie à la Sorbonne.

Friedel, membre de l'Institut, professeur de chimie à la Sorbonne.

Schlœsing, membre de l'Institut, professeur de chimie agricole au Conservatoire des Arts et Métiers et à l'Institut agronomique.

Jungfleisch, membre de l'Académie de Médecine, professeur de chimie au Conservatoire des Arts et Métiers.

Riche, directeur des essais à l'administration des monnaies et médailles.

Le chef du service du laboratoire du ministère des finances.

Le directenr général des douanes.

Le directeur général des contributions indirectes.

Le directeur du contrôle des administrations financières et de l'ordonnancement.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.
Saint-Amand (Cher), — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

AOUT 1898

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France. 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Le Congrès scientifique latino-américain ; par le Dr Castro Soffia.

Les psychoses post-morbilleuses ; par le Dr Finkelstein.

Contribution à l'étude de l'hystérie chez l'enfant ; par Luigi Capellari.

Histologie :

Fr. Pick : Sur les différences morphologiques entre les cellules nerveuses à l'état de repos où d'activité.

Anatomie pathologique :

Mort subite par cysticerque libre du cerveau ; par Pförringer.

Pathologie interne :

Altérations unilatérales de la rétine dans les lésions cerébrales ; par Williamson. — Constantinoff : Fièvre bilieuse hémoglobinurique.— Nagel : Bubons des pays chauds.

Pathologie externe :

Chirurgie des canaux déférents ; par Harrison. — Nouvelle méthode de ventro-fixation ; par Baud.

Thérapeutique :

Prof. Sanarelli : Sérothérapie de la fièvre jaune.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 114
La production minière et métallurgique aux Etats-Unis en 1896 et 1897 115
Métaux 115
Production minérale des Etats-Unis en 1896 et 1897 116
Minerais et produits non métalliques . . 117
Etude sur les maladies du cidre et les moyens de les prévenir et de les arrêter dans leur developpement ; par M. E. Rigaud (*Suite et fin*) 118
Acidité 118
Noircissement 120
La sériciculture en Australie 122
L'industrie du pétrole en Russie 123
Bibliographie 123
Traité d'analyse des substances minérales; par Adolphe Carnot, membre de l'Institut, inspecteur général des mines, professeur et directeur des laboratoires à l'Ecole supérieure des Mines 123
Tome premier : Méthodes générales d'analyse qualitative et quantitative . . . 123
Guide pratique pour l'analyse de l'eau, analyse chimique, micrographique et bacteriologique ; par le Dr W. Ohlmüller, professeur d'hygiène à l'Université de Berlin, traduit d'après la deuxième édition allemande; par le Dr L. Gautier 124
Traité universel des applications de la chimie depuis les origines jusqu'à la fin du XIXe siècle ; par Jules Garçon . . . 125
Petites nouvelles 126
Syndicat pour la Défense des Intérêts du Gaz Acétylène et des Industries qui s'y rattachent 126
Ordonnance interdisant dans Paris les fumées noires, épaisses et prolongées . 126
Annonces 125-128

LA PRODUCTION

MINIÈRE ET MÉTALLURGIQUE AUX ÉTATS-UNIS

EN 1896 ET 1897 ([1]).

(*The Mineral Industry*, vol. I, New-York, 1898).

Il ressort du tableau ci-joint que la valeur totale des produits minéraux exploités aux Etats-Unis en 1897 s'élève à 746.230 982 dollars contre 737.958.761 dollars en 1896. La production de 1896 était déjà supérieure à celle de toute l'Europe continentale et presque double de celle du Royaume-Uni. Pour la même année, en effet, la production minière et métallurgique de la Grande-Bretagne représentait 340.000.000 dollars, celle de l'Allemagne 300.000.000 dollars et celle de la France 110 000.000 dollars.

Pour arriver à la valeur nette de la production minière et métallurgique de chaque année, il est nécessaire de déduire du total tous les produits dont la valeur a dû être forcément comptée deux fois dans le tableau général. Tels sont, par exemple : le minerai d'antimoine employé à la fabrication de ce métal, la bauxite employée à la fabrication de l'alun et de l'aluminium, le charbon employé à la fabrication du coke, le cuivre employé à la fabrication du sulfate de cuivre, le plomb employé à la fabrication de la céruse, le minerai de manganèse employé à la fabrication du spiegel et du ferro-manganèse (ces deux produits étant comptés avec la fonte), le zinc employé à la fabrication de l'oxyde de zinc, etc., etc.

En calculant avec soin ces réductions, on trouve que la valeur totale de la production minière et métallurgique en 1897 s'élève à 678.966.644 dollars

La production est entièrement limitée aux minerais et autres substances exploitées sur le territoire de l'Union et aux métaux extraits de ces minerais. Outre ces produits, il ne faut pas oublier que de grandes quantités de métaux sont extraites ou raffinées de minerais ou de produits de première fusion importés d'autres pays, en particulier du Canada et du Mexique. Cette classe de produits comprend : 584.903 onces d'or, 40.218.776 onces d'argent, 26.958.254 livres de cuivre, 4.099.390 livres de nickel et 92.117 tonnes de plomb, le tout représentant une somme de 17.127.174 dollars. Ce total doit donc être *ajouté* à celui du tableau ci-joint.

Les métaux que nous venons de citer sont extraits de minerais, de mattes et de plombs argentifères, importés principalement du Mexique, du Newfoundland et du Canada. Il vient relativement très peu de métaux précieux de l'Amérique Centrale et de l'Amérique du Sud

Les Etats-Unis reçoivent également d'assez grandes quantités de pyrites d'Espagne et du Portugal, qui contiennent un peu de cuivre.

De la Colombie Britannique et du Mexique, les Etats-Unis reçoivent principalement les minerais plombifères et les plombs argentifères qui fournissent, en somme, la presque totalité du plomb nécessaire à la consommation.

Le nickel est presque uniquement extrait des mattes canadiennes de Sudbury (Ontario).

Dans cette nomenclature spéciale, nous n'avons pas mentionné le fer extrait des minerais étrangers, car la proportion en est insignifiante. Il en est de même des manganèses étrangers que l'on importe pour la fabrication des spiegels et des ferro-manganèses.

Nous allons passer en revue les différents articles de la production américaine.

MÉTAUX

Aluminium. — La production s'est élevée à 1.814.400 kilogrammes contre 589.676 kilogrammes en 1896. Cette augmentation est due à la baisse du prix et à la création de nouveaux débouchés, surtout à l'étranger.

Antimoine. — La production a passé de 556 tonnes à 680 tonnes. L'antimoine est encore extrait de minerais étrangers. Toutefois, en 1897, la production locale est passée à 500 tonnes, contre 150 en 1896.

Cuivre. — L'accroissement (51.003.397 tonnes en 1896 et 59.210.795 tonnes en 1897, est dû au développement des exploitateurs de l'Arizona et du Montana.

Or. — La production des Etats-Unis est passée de 52.886.209 dollars en 1896 à 59.210 795 dollars en 1897. La majeure partie de cette augmentation provient des mines du Colorado qui, à lui seul, a donné 19.579.637 dollars. Les mines de Cripple Creck fournissent plus de la moitié de la production de cet état. Les districts de South Dakota et de l'Alaska ont aussi augmenté leur production. Il y a également accroissement de production dans le Nevada, grâce aux rendements de la mine De Lamar, l'Arizona et le Montana sont l'un et l'autre en progrès. Par contre, la Californie et l'Utah ont vu diminuer leur production.

Fer. — La production est de 9.807.123 tonnes contre 8 623 127 tonnes en 1896. L'extraction du minerai de fer est passée de 16 millions à 18 millions de tonnes, et 66 °/₀ de ce total proviennent des districts du lac Supérieur.

Plomb. — L'accroissement de production locale provient des districts sud est et sud-ouest du Missouri ainsi que du district de Cœur d'Alène dans l'Idaho

Nickel. — Depuis l'abandon de la mine Lancaster Gap, on n'extrait plus de nickel que d'un sous-produit obtenu dans le traitement des plombs bruts du Missouri. On a produit ainsi 15.286 kilogrammes en 1897 contre 7.788 kilogrammes en 1896 Ces chiffres, on le voit, représentent peu de chose par rapport à la production du nickel d'origine canadienne.

Platine. — Le seul platine extrait aux Etats Unis est obtenu comme sous-produit dans l'affinage de certains lingots d'or de Californie.

([1]) Pour 1895 et 1896, voir *Mercure Scientifique*, août 1897, p. 118. On remarquera que, par suite de rectifications faites postérieurement à cette publication, les chiffres relatifs à l'année 1896, diffèrent sensiblement de ceux que nous avons indiqués l'an dernier.

Production minérale des États-Unis en 1896 et 1897 (1)

Nos	Produits	1896 Tonnes métriques	1896 Valeur (en dollars) par tonne	1897 Tonnes métriques	1897 Valeur (en dollars) par tonne
	Produits non métalliques				
1	Carborundum	[illegible] 539	(k) 0.68	563	(k) 0.27
2	Corindon	227	154,19	209	154,07
3	Acier pulvérisé	296	171 00	294	176,00
4	Terre de diatomées	3.211	10,65	2 721	11 17
5	Emeri	1.406	77,[illegible]7	1 361	77,15
6	Grenat	2.214	38,57	2.050	38,57
7	Pierres à broyer	28 396	10 36	33 [illegible]50	11.00
8	Pierre ponce	—	—	1 542	5,51
9	Quartz	3 432	3 04	5 432	3,04
10	Tripoli	1 275	3 79	1 479	3,70
11	Alun	12 789	33.07	14 021	33,07
12	Sulfate d'alumine	38 319	27.56	42 053	27,56
13	Sulfate d'ammoniaque	233	—	2 822	—
14	Asbeste	6[illegible]0	19.49	6.8	22 06
15	Asphalte	18.519	19.58	21.854	13.58
16	Calcaire asphaltique	4 536	12,12	2 168	5,28
17	Sables bitumeux	47 134	2 81	37.863	3,36
18	Baryte	19.867	4,41	24 781	4 41
19	Bauxite	17 369	2.46	20.919	1 97
20	Borax brut	12.084	22,04	17.599	22,05
21	Brome	253	0.57	221	(k) 0,62
22	Carbure de calcium	7[illegible]0	61,54	1.746	77,17
23	Ciment hydraulique naturel	1.007 980	4.35	1.058.883	3,90
24	Ciment Portland	286.181	8,74	4[illegible]2.405	—
25	Ciment de scorie	—	—	[illegible]6.3[illegible]0	9,45
26	Minerai de chrome	713	10,90	51	10,78
27	Anthracite	42.667.101	2,06	47.759.6[illegible]5	1,79
28	Charbon bitumineux	126.525.967	0.89	1[illegible]3.864 599	0.89
29	Cannel-coal	49 588	2.95	51 267	2 98
30	Coke	9.406.770	1,84	11.563 673	2.02
31	Oxyde de cobalt	(k) 5 817	(k) 2.98	(k) 8 754	(k) 3,75
32	Sulfate de fer	10 133	5.19	10.818	5,23
33	Sulfate de cuivre	22.[illegible]50	98.18	23 139	—
34	Feldspath	25 350	4.91	21 234	5,36
35	Spath fluor	5 432	8,83	8.18[illegible]	9,09
36	Terre à foulon	10.275	6,66	15 467	5,93
37	Graphite cristallisé	(k) 183.709	(k) 0,10	(k) 450 487	(k) 0,10
38	Graphite amorphe	520	7 40	1 090	10,45
39	Gypse	177.405	3.29	202.360	3,52
40	Minerai de fer	16.256 057	1.93	18.610.038	1,67
41	Litharge	5 897	91,57	8.[illegible]81	100,11
42	Magnésite	1.875	5,12	1.730	4,41
43	Minerai de manganèse	165.126	2,05	159 2[illegible]6	2,09
44	Mica broyé	517	18.73	2.442	15.65
45	Mica en lames)	(k) 7.997	1 57	(k) 41.883	1,09
46	Laine minérale	5.309	11 60	5.141	8,81
47	Monazite	8	109,57	48	111.11
48	Couleurs métalliques	28.908	—	[illegible]2.9[illegible]5	11,26
49	Ocre	16.179	11,15	10 116	10 89
50	Rouge de Venise	5.[illegible]09	11,05	4.169	10,96
51	Céruse. Vermillion	187.049	90,39	23 654	99,21
52	Blanc de zinc	14.391	82 67	23.8[illegible]5	83.18
53	Pétrole (brut)	7.730 425	8,50	7.972.279	(b) 5.62
54	Phosphates naturels	952.370	2,[illegible]5	920 577	2,95
55	Pyrites	111.030	2,[illegible]3	130.5[illegible]3	2 83
56	Sel	1 995 017	2,[illegible]7	1 [illegible]7[illegible].592	2,91
57	Silice, sable et quartz	731.925	1,47	762.000	1,48
58	Ardoise	—	m.carré 3.23	—	m carré 3,01
59	Pierre à laver	18.018	11,02	17.213	10,21
60	Soude naturelle	2.722	23,88	4 536	24,[illegible]5
61	Soude artificielle	157.475	23,00	277.072	20.84
62	Calcaire (fondant)	3.854.882	0.43	4.315.651	0,43
63	Soufre	3.861	18 70	1.717	20 27
64	Acide sulfurique	924 885	18.74	1.0[illegible]3 987	19,19
65	Talc ordinaire	6.439	9,87	8 675	9,54
66	Talc fibreux	47.[illegible]07	5,45	53.376	5,39
67	Minerai d'uranium	—	—	15	6[illegible]0,66
68	Minerai de zinc	2.[illegible]61	20,08	9 399	22,48

(1) Les valeurs indiquées sont prises aux lieux de production, sauf pour le plomb, dont la valeur est prise à New-York.
(k) *Kilogrammes* ou *par kilogramme.*

Production minérale des États-Unis en 1896 et 1897 (¹) (*Suite*).

Nos	Produits	1896		1897	
		Tonnes métriques	Valeur (en dollars) par tonne	Tonnes métriques	Valeur (en dollars) par tonne
	Métaux				
69	Aluminium	(*k*) 589.676	(*k*) 0,85	(*k*) 1.814.400	(*k*) 0,77
70	Antimoine	556	152,37	680	157,72
71	Cuivre	217 630	234,35	231.421	243.32
72	Or	(*k*) 79.756	(*k*) 664.60	(*k*) 89 092	(*k*) 664.60
73	Fonte	8.761.097	10,45	9.807.123	9.45
74	Iridium	—	—	(*k*) 65	(*k*) 100,00
75	Plomb	158.479	54,07	179.368	65 73
76	Nickel	(*k*) 7.788	(*k*) 0,57	(*k*) 15.286	(*k*) 0.76
77	Platine	(*k*) 621	(*k*) 450,89	(*k*) 621	(*k*) 89,39
78	Mercure	1 036	1066,58	965	1026 94
79	Argent	(*k*) 1.819 208	(*k*) 21.58	(*k*) 1.756.004	(*k*) 19,22
80	Zinc	70.432	86,86	91.070	90,83

(1) Les valeurs indiquées sont prises aux lieux de production, sauf pour le plomb, dont la valeur est prise à New-York.
(*k*, *Kilogrammes* ou *par kilogramme*.

Mercure. — La production est tombée de 29.863 bouteilles en 1896 à 26079 bouteilles en 1897. Tout ce mercure provient de Californie. Le décroissement de la production en 1897 est dû à l'abandon de la mine Sulphar Bank, à l'arrêt momentané de l'exploitation de la mine Mirabel et aux plus faibles rendements des mines Great Western et Abbott.

Argent. — La production locale est tombée de 1.819.208 kilogrammes en 1896 à 1.756.004 kilogrammes en 1897.

La cause en est encore la baisse continue des cours, baisse qui a été assez forte pour rendre impossible l'exploitation de certaines mines.

Zinc. — La production s'est considérablement accrue par suite dee prix élevés réalisés par un syndicat. Cette production étant de beaucoup supérieure aux demandes, le syndicat a dû se débarrasser à bas prix d'une partie de son métal sur les marchés européens. A l'heure actuelle, le syndicat est d'ailleurs dissous.

Minerais et produits non métalliques

Nous ne nous arrêterons qu'aux produits présentant quelque particularité intéressante.

Produits à polir. — La production est passée de 539 tonnes à 563 tonnes ; la baisse des prix a pour unique cause la réduction des frais de fabrication. La production de presque tous les autres produits à polir est en décroissance par suite de la découverte de gisements considérables de corindon dans l'Ontario.

Sulfate d'ammoniaque. — La récupération de cette substance comme sous-produit de la fabrication du coke est une industrie récente aux Etats-Unis. Elle semble appelée à de grands développements.

Asbeste. — On signale la découverte de nouveaux gisements d'asbeste en Géorgie.

Asphalte. — Toute la production provient de Californie. Par suite de la suspension des travaux d'exploitation dans le Texas, la production de calcaire bitumineux a sensiblement baissé. La totalité de ce produit est extraite actuellement des mines de l'Utah et du territoire indien.

Bauxite. — La production a passé de 17369 tonnes à 20.919 tonnes. Elle provient uniquement de l'Alabama et de la Géorgie. On commence à signaler quelques exportations de ce produit.

Carbure de calcium. — La production a passé de 780 tonnes à 1 746 tonnes. Quatre usines fabriquent actuellement ce produit, dont la majeure partie est exportée.

Monazite. — L'extraction de la monazite a presque complètement cessé dans la Caroline du Nord, les producteurs américains ne pouvant lutter contre la monazite brésilienne.

Soude. — La production de la soude (calculée en carbonate à 58 %) a passé de 157.475 à 277.072 tonnes. Cet accroissement considérable a désorganisé le marché anglais, principal importateur de ce produit, et il est à présumer que d'ici peu les Etats Unis fabriqueront la totalité de la soude nécessaire à leur consommation.

En Californie on a extrait 3 000 tonnes de carbonate de soude naturel, en 1896, et 5.000 tonnes en 1897.

Acide sulfurique. — L'accroissement de production est d'environ 100.000 tonnes (acide à 60°B.). Deux usines de l'Illinois fabriquent actuellement un peu d'acide sulfurique comme sous-produit du grillage des pyrites zincifères.

Minerai d'urane. — On a expédié 17 tonnes de pitchblende, évaluées à 9,010 dollars, à destination de la France. Ce minerai provient de deux gisements situés à Black Hawk (Colorado).

ÉTUDE SUR LES

MALADIES DU CIDRE

ET LES MOYENS DE LES PRÉVENIR ET DE LES ARRÊTER DANS LEUR DÉVELOPPEMENT

Suite et fin (1)

Par **M. E. Rigaud** (2).

ACIDITÉ.

Le cidre doit avoir un certain degré d'acidité naturelle provenant surtout de l'acide malique contenu dans la pomme. Trop souvent on brasse des pommes insuffisamment mûres, ou dans le mélange des pommes, on fait entrer une trop forte proportion de fruits acides.

D'autres fois, la fermentation tumultueuse est trop prolongée ; on laisse la bonde ouverte, le cidre devient dur ; à l'acide malique vient s'ajouter de l'acide acétique.

Au printemps ou en été, une nouvelle fermentation se produit, le résultat est une recrudescence d'activité aux dépens de l'alcool. Or, la moindre raréfraction des principes constituants essentiels du cidre, surtout de l'alcool, amène le développement d'autres ferments doués d'un rôle vital funeste au cidre normal, ferments de l'amertume, du trouble, etc., et, dans le cas qui nous occupe, ferment acétique.

L'acidité des moûts est excessivement variable, on trouve des variétés de pommes qui donnent 0,5 gramme d'acidité par litre, tandis que d'autres accusent jusqu'à 10 à 11 grammes Si donc, on veut avoir un cidre où le principe acide n'existe pas en proportion excessive de façon à ne pas avoir une boisson désagréable, on devra faire un choix de fruits à brasser ; aux variétés sucrées et amères, on ajoutera des fruits acides mais de façon à ne pas dépasser un certain degré d'acidité. M. Lechartier estime que le moût peut doser jusqu'à 4 grammes d'acidité exprimée en acide sulfurique. Le brasseur aura donc soin de procéder à des essais préalables en faisant des lots de diverses variétés combinées dans des proportions diverses pour les broyer ensuite et s'assurer du degré d'acidité du moût.

Quand on a des fruits trop acides, le moyen d'en tirer un cidre passable quand même, c'est d'attendre pour les brasser qu'ils soient bien parés jusqu'en mars-avril, par exemple ; à ce moment, le fruit est devenu doux, le cidre obtenu est rapidement limpide, agréable à boire, quoique la teneur en alcool et en tannin soit faible, ce qui arrive souvent avec les variétés acides.

M. Lechartier s'est livré à une étude spéciale sur le degré d'acidité des cidres. Il en conclut que les moûts peuvent sans inconvénient renfermer 4 grammes d'acidité par litre, cette proportion peut même être plus forte, si l'on a affaire à un mélange de fruits riches en sucre et en tannin ; ce savant a même constaté, d'après les analyses des cidres classés et primés dans les concours, que ce sont ceux qui accusaient aux environs de 3 ou 4 grammes d'acide par litre qui avaient été reconnus comme ayant le plus de parfum et de bouquet. On sait qu'une partie de l acide malique du moût disparait pendant la fermentation, mais, par contre, il se développe pendant cette opération des acides, acétique et succinique, qui compensent la perte d'acide malique, de façon que le taux d'acidité d'un cidre bon à boire, c'est-à-dire n'ayant plus de goût de sucre, est sensiblement égal à celui du moût dont il dérive.

(1) Voir *Mercure Scientifique*, juillet 1898.
(2) *Bulletin de la Société de Rouen*, mars-avril, 1898.

Donc, en choisissant judicieusement ses variétés, en les mélangeant en de bonnes proportions, en les brassant lorsqu'elles sont suffisamment parées, on peut obtenir un cidre qui a le degré d'acidité convenable pour en faire une boisson saine et pour en exalter au maximum le bon goût, le parfum, la saveur.

Ainsi on sera mis en garde contre une acidité naturelle exagérée, qui n'est pas une maladie, mais un défaut.

Autre chose est l'*acescence* ou aigre; c'est le commencement de la transformation du cidre en vinaigre ; altération excessivement fréquente dans le cidre, et en général, dans toutes les boissons faibles en alcool. Elle a pour effet la transformation de l'alcool en acide acétique, sous l'influence d'une moisissure, d'un champignon appelé *mycoderma aceti*, qu'on retrouve facilement à l'aide du microscope dans les cidres aigres ou piqués. Il nous apparait en chapelets d'articles légèrement étranglés vers le milieu, d'un diamètre égal à un millième et demi de millimètre environ et d'une longueur à peu près double.

Ces articles se multiplient par division et avec une grande rapidité. Sous l'influence de ce mycoderme, l'alcool, oxydé aux dépens de l'oxygène de l'air, se transforme en acide acétique.

On ne saurait être trop attentif à prévenir cette altération qui fait du meilleur cidre une boisson insalubre et réellement dangereuse, occasionnant des aigreurs, des maux d'estomac et des coliques intestinales, des diarrhées et même des dyssenteries.

Nous allons maintenant passer en revue la série des moyens préventifs ou curatifs recommandables ou recommandés contre l'acidité et l'acescence du cidre.

Nous avons déjà donné des conseils sur le choix des variétés et l'époque du brassage afin d'arriver à obtenir un degré d'acidité naturelle qui ne dépasse pas les limites pour une boisson saine, agréable, hygiénique Il faut, en outre, veiller à la marche de la fermentation : la première, dite tumultueuse, doit être assez rapide, ne pas dépasser un mois ; aussitôt que le cidre est entre deux lies, on le soutire dans un fût parfaitement propre et méché, rempli jusqu'à 3 ou 4 centimètres de l'ouverture, puis on ferme avec une bonde d'un système quelconque : bonde automatique Pasteur, bonde hydraulique de Bélicard, purificateur ou bonde P.B Noël, appareils qui laissent dégager l'acide carbonique résultant de la fermentation lente, mais s'opposent à l'introduction de l'oxygène de l'air extérieur.

On peut même opérer la fermentation tumultueuse en vase clos, en ne remplissant les fûts qu'aux trois quarts et en les surmontant d'un purificateur d'air à double usage de P. B. Noël, agencé dans ce but, les cidres ainsi obtenus sont parés, c'est-à-dire doux, moelleux sans être sucrés.

Si les précautions indiquées n'ont pas été prises et que l'acidité naturelle du cidre soit trop prononcée, on aura recours au tartrate neutre de potasse pour neutraliser, soit l'excès d'acide malique préexistant ou les excès d'acides succinique, butyrique, acétique, produits au cours de la fermentation. On emploie ordinairement 100 grammes de ce sel par hectolitre de cidre ; ce n'est là qu'une indication approximative, on essaiera sur deux ou trois litres, puis on procédera à de nouveaux essais en augmentant ou en diminuant les doses, selon le cas, jusqu'à ce qu'on ait trouvé la quantité convenable, laquelle est variable naturellement selon le degré d'acidité de la boisson.

Nous allons maintenant passer à l'étude des procédés

à employer contre l'acescence ou acétification proprement dite, c'est-à-dire, formation d'acide acétique par oxydation de l'alcool, aux dépens de l'oxygène de l'air ambiant.

C'est le contact prolongé du liquide à l'air qui amène la formation, puis le développement de cette pellicule légère, de ce voile qui couvre le liquide et qu'on appelle la mère du vinaigre. Une température élevée, supérieure à 15°, active aussi le travail du ferment.

Le traitement préventif consistera dans les pratiques suivantes :

1° On devra laver les fûts vides à l'eau bouillante, les défoncer si besoin est, gratter les douves si l'on constate un mauvais goût, rincer avec de l'eau aiguisée d'un peu d'acide sulfurique, mécher les fûts avant d'entonner le liquide. Ces pratiques ont pour effet de détruire les ferments acétiques et autres, et d'éloigner tout débris de matière organique.

2° L'air peut pénétrer à travers les douves ou les jointures des fûts. M. Power conseille le suiffage intérieur, précédé et suivi d'un méchage et d'une combustion d'alcool. Ainsi les pores de bois sont bouchées, le cidre se conserve longtemps doux si la bonde ferme exactement.

3° Dans le même ordre d'idées, on conseille de faire usage de fûts qui ont contenu de l'huile d'olive.

4° C'est lorsque les tonneaux sont en vidange que l'acétification est la plus fréquente. Pour éviter le contact de l'air, on recommande de verser à la surface du liquide un demi-litre à un litre de bonne huile d'œillette, de façon à en former une couche mince, mais continue sur toute la surface.

5° D'autres mèchent de temps en temps les fûts en vidange, puis les bondonnent hermétiquement, ne laissant qu'une petite ouverture, soit sur le fût, soit sur la bonde, fermée par un fausset que l'on retire chaque fois que l'on va tirer du cidre par la cannelle. Les bondes, précédemment citées donnent une fermeture hermétique, permettent le dégagement des gaz intérieurs lorsque la fermentation n'est pas terminée et ne laissent entrer l'air extérieur qu'au fur et à mesure des besoins, afin d'avoir une pression suffisante pour l'écoulement. Le système qui nous paraît le meilleur est le Purificateur d'air de P. B. Noël, qui, par sa ouate et son alcool, filtre et stérilise l'air entré dans le tonneau.

6° Pour éviter une trop grande aération de la masse liquide, on perce les tonneaux destinés à recevoir la boisson quotidienne au milieu et en bas, afin de recevoir successivement deux canelles et d'établir ainsi deux pièces dans une seule.

Tandis qu'on vide la partie supérieure par le robinet du milieu, le liquide sous-jacent est complètement préservé de l'action altérante de l'air, il se trouve dans le cas d'un liquide logé dans un fût hermétiquement fermé, ainsi est réduit de moitié le temps parmi lequel la barrique doit rester en vidange.

La fermentation acétique ne commence, en général, que lorsque tout le sucre du cidre a été transformé en alcool. La température élevée des caves est donc une cause d'acétification, d'abord parce qu'elle hâte la transformation du sucre en alcool, et, en second lieu, parce que cette température est éminemment favorable au travail du ferment acétique. Donc, sitôt la fermentation tumultueuse terminée, on soutirera et on bondera hermétiquement avec une bonde P. B. Noël, par exemple, qui permet le dégagement de l'acide carbonique, mais s'oppose à l'introduction de l'air ; aussi la seconde fermentation se fait-elle très lentement, ce qui retarde d'autant les chances d'acétification ; si l'on a soin de mettre le fût en cave fraîche, la conservation sera encore bien plus longue.

7° En se basant sur le principe déjà énoncé que l'action du *mycoderma aceti* ne commence qu'après la transformation complète du sucre en alcool, on peut retarder pour ainsi dire à volonté la formation d'acide acétique en ajoutant aux cidres en fûts, tous les mois ou tous les deux mois, un peu de sirop de sucre qui provoque ou continue la fermentation alcoolique. Pour cette opération, on prend environ 200 grammes de sucre qu'on dissout dans 3 ou 4 litres de cidre chauffé, on verse doucement ce sirop par la bonde et on agite avec une baguette la partie supérieure du liquide. La solution sucrée se répartit dans toute la masse liquide et ne risque pas de tomber au fond.

8° Il arrive que le cidre fermente rapidement et reste trop longtemps au contact de l'air ; ce fait s'est produit pendant l'hiver 1895-96 en raison de la température élevée des mois de novembre décembre 1895 et janvier 1896. A ce moment, la plupart des cidres étaient *durs*, c'est-à-dire qu'ils étaient à la limite entre le degré d'acidité résultant de la fermentation alcoolique et celui qui provient d'un commencement d'acétification.

Appelé par un ami qui avait brassé près d'un million de kilos de pommes et qui voyait avec effroi ses cidres durcir, nous nous rendîmes à la cidrerie de Tabaga, (près Redon), et là nous eûmes l'occasion de mettre en pratique divers remèdes et de juger de leurs effets.

Nous fîmes immédiatement bondonner tous les fûts qui étaient restés ouverts, quoique la fermentation tumultueuse fût très avancée et pour un certain nombre complètement terminée.

Dépourvus de tartrate de potasse et pressés d'agir, nous eûmes recours aux cendres de bois, nous en fîmes d'abord mettre deux poignées par hectolitre, puis nous calculâmes par des essais sur quelques litres la quantité qu'il convenait d'ajouter pour arriver à neutraliser l'excès d'acidité sans produire le goût de lessive.

Au bout de 8 à 10 jours nous procédâmes au collage et au soutirage, le cidre fut ainsi préservé de l'acétification qui le menaçait. Lorsque le degré d'acidité avait été trop abaissé, on y remédiait par une addition d'acide tartrique, en proportion variable déterminée par un essai préalable.

Pour d'autres cidres, nous employâmes le sucre en addition de 200 grammes par hectolitre pour les purs jus, jusqu'à 2 kilos pour les petits cidres ; là encore, le succès fut complet, à condition de fermer presque hermétiquement les fûts remplis jusqu'à 5 centimètres de la bonde ; la fermentation se faisant lentement, le cidre redevint doux et resta en cet état jusqu'à la vente.

Les cidres, dont la fermentation tumultueuse était en cours, ayant été soutirés à temps et bien bouchés ensuite, donnèrent des cidres constamment doux, ce qui est important pour le commerce, ces cidres étant les plus demandés. Ils peuvent, d'ailleurs, se faire avec le temps, devenir parés, tandis que les cidres trop acides ne peuvent redevenir doux sans un traitement spécial coûteux, et alors le cidre n'est plus naturel.

Nous trouvâmes que la plupart des cidres de cette brasserie étaient trop pauvres en tannin ; aussi nous en fîmes mettre dans tous à raison de 10 grammes par hectolitre. Tous les collages se faisaient également au tannin à la dose de 10 grammes par 100 litres. Nous attribuons à cette pratique le bon état dans lequel se sont ensuite conservés les cidres doux pour lesquels aucun autre traitement n'avait été nécessaire. Une juste

proportion entre ces deux éléments essentiels du cidre, acide et tannin, joue un grand rôle au double point de vue de sa qualité et de sa conservation.

Nous fîmes aussi usage du sulfitartre de MM. Gastine et Gladyzs à la dose d'un litre dans un fût de 550 litres, ayant une pointe d'acidité marquée, plus 10 grammes de tannin pour amener la précipitation des matières en suspension. La fermentation s'arrêta immédiatement; après 5 jours, le cidre devenu limpide était transvasé, puis additionné de 500 grammes de sucre par hectolitre, ce qui détermina une fermentation lente et un cidre parfait. Enfin le sulfitartre, combiné avec le tannin, fut également employé sur du moût ayant à peine fermenté; on soutira après 6 jours, puis on ensemença le moût avec de la levure de cidre d'Auge, la fermentation se fit très rapidement et donna lieu à un joli cidre ayant un bouquet sensiblement différent de ceux produits sans levure.

Après notre départ, le propriétaire de la cidrerie employa quelque peu de tartrate de potasse, à la dose moyenne de 100 grammes par hectolitre, il en fut satisfait, mais accorda ensuite la préférence à la bonne cendre de bois comme économie.

Nous avions déjà eu plusieurs fois l'occasion d'employer la cendre sur des cidres et sur un vin blanc devenus acides ; l'opération réussit, sauf une seule fois où, faute d'essai préalable, nous avions usé d'une trop forte proportion de cette matière : la boisson avait alors contracté un goût de lessive désagréable

Lorsque l'acétification est nettement commencée, sans être cependant trop avancée, on emploiera la cendre, le tartrate neutre de potasse à des doses déterminées par des essais préalables ; on collera au tannin, on provoquera une nouvelle fermentation à raison de 200 à 300 grammes de sucre par hectolitre ; lorsque la fermentation sera à moitié faite, on collera, puis on soutirera dans des fûts méchés bien fermés, et on boira au plus vite; on fera bien d'en mettre le plus possible en bouteilles ; on aura une boisson pétillante, gazeuse, sans être trop acide, surtout si l'on n'attend pas trop longtemps pour la boire. On peut même se dispenser d'ajouter du sucre : après emploi de la cendre ou du tartrate et du collage, on soutire et on met en fût fortement soufré. Si c'est en hiver ou si la cave est froide, la boisson ainsi traitée se maintiendra assez longtemps sans que l'acidité reparaisse d'une façon sensible, en ayant soin toutefois de donner aux barriques en vidange les soins que nous avons indiqués pour garantir le liquide du contact de l'air.

Si le degré d'acidité est très prononcé, on fait usage de bicarbonate de soude qu'on met dans la carafe au moment de la remplir à la cannelle, et non dans le tonneau ce qui amènerait le noircissement. L'acide acétique est ainsi neutralisé et le dégagement d'acide carbonique rend le cidre gazeux, ce qui n'est pas désagréable, surtout en été. On n'emploie qu'une pincée de bicarbonate par litre, de façon qu'avec une dépense de quelques centimes, on traite un hectolitre.

Quand on trouve le cidre trop acide pour le boire, on neutralise son acidité par le moyen de la chaux, de la craie en poudre, du blanc d'Espagne ou sous-carbonate de chaux, de carbonate de potasse ou de soude, puis on procède à la distillation.

Le mieux est encore d'accélérer le travail d'acidification et d obtenir un bon vinaigre si l'on est certain d'en trouver le débit. Le *cidre de vinaigre* est excellent; toutes les maisons où se consomme le cidre devraient fabriquer leur provision de vinaigre ; ce serait plus économique et plus sain que de l'acheter chez les épiciers, qui ne vendent souvent que du vinaigre de bois ou acide pyroligneux qui délabre à la longue les estomacs les plus solides.

Si nous résumons les traitements en usage contre l'acidité et l'acescence, nous remarquons qu'il y a les moyens préventifs qui sont les plus importants, puis les moyens curatifs.

Par un choix judicieux des fruits, une fabrication bien entendue, et surtout l'absence d'air, on évite une acidité naturelle trop grande.

Par une grande propreté, la stérilisation des fûts et de l'air qu'ils renferment, un système de fermeture s'opposant à l'introduction de l'air, sauf pour les fûts en vidange, une température basse, des purificateurs d'air, l'emploi de l'huile, du suif, une addition de tannin au besoin, on évite le développement du ferment acétique.

Si ce ferment a pris possession du liquide, on neutralise l'acidité par le moyen du tartrate neutre de potasse, des cendres, du bicarbonate de soude, du tannin ; si l'on veut distiller, on prend de préférence comme neutralisant, la chaux, la craie, les carbonates de potasse et de soude qui sont peu coûteux.

Si le cidre est trop acide, on en fait d'excellent vinaigre en activant l'acidification et en la dirigeant conformément aux méthodes en usage, notamment celle de M. Eugène Noël, décrite dans son ouvrage intitulé : *Le cidre du pays d Othe*.

Noircissement

Certains cidres présentent la propriété de se colorer à l'air ; ils perdent peu à peu leur couleur naturelle blonde ambrée pour prendre une teinte brune, olivâtre, puis noirâtre ; on dit alors que le cidre se *tue* ; il n'a plus sa saveur aigrelette agréable, il est plat, sans montant, d'un aspect peu engageant.

Les causes de cette altération sont diverses. Jusqu'alors on les avait rapportées à la présence dans le cidre d'oxyde de fer provenant d'eau légèrement ferrugineuse employée à la macération, ou introduit dans le fruit lui-même par le fait d'avoir été récolté sur des terrains rougeâtres, ocracés, riches en principes ferrugineux. Au contact de l'air, cet oxyde ferreux passe à l'état de peroxyde et colore la boisson en brun. Les appareils de fabrication, broyeurs, pressoirs, s'ils sont en fer ou en fonte ne peuvent qu'accentuer cette tendance au noircissement. La présence de calcaire dans les eaux de macération produit un résultat analogue : on a même vu des cidres noircir par l'emploi de pommes récoltées par un temps humide sur un terrain crayeux ; le calcaire de la terre attachée aux pommes avait suffi pour tuer le cidre. Les eaux chargées de matières organiques produisent également le même effet; les alcalis, chaux, ammoniaque, etc., saturent l'acide malique, les malates alcalins qui en résultent, sous l'influence de l'action oxydante de l'air, se transforment en carbonates et agissent sur la matière colorante du cidre en lui communiquant une teinte foncée ; les matières extractives aussi absorbent énergiquement l'oxygène de l'air et sont converties en un principe colorant brun. En résumé, sous l'influence de l'oxygène de l'air, la matière organique est attaquée et forme dans le cidre, avec les alcalis en excès, ces composés bruns qui lui communiquent cette couleur d'encre repoussante quelques instants après qu'il a été tiré.

Cependant, on trouve assez souvent du cidre noircissant à l'air, bien que ne contenant ni oxyde de fer, ni calcaire, ni matières organiques en décomposition, et

l'on ne savait trop à quoi attribuer les causes de cette altération.

Nos recherches à ce sujet remontent au mois d'octobre 1894. A cette époque nous fîmes 400 litres de cidre pur jus et 200 litres de second cidre avec des pommes à couteau, les unes tombées un peu avant maturité, les autres mûres, mais de second choix, impropres à la vente pour table. Ces fruits provenaient de terres d'alluvions non ferrugineuses ; le broyage fut effectué avec une meule de granit ; l'eau de macération provênait d'une citerne bien propre. Il n'y avait donc dans le moût aucune trace de fer, ni de calcaire ; et cependant, sitôt que le cidre était à l'air, il noircissait avec une rapidité et une intensité très grandes. Nous en mîmes la plus grande partie en bouteilles, mais il noircissait au sortir de la cannelle et, quoique le bouchant aussitôt, il avait déjà contracté un commencement de coloration brune. Nous remarquâmes qu'au début la boisson sortait limpide, tandis que lorsque l'on arrivait vers le milieu du tonneau, la coloration devenait très marquée, se produisant soit dans le fût, soit immédiatement à la sortie du robinet.

Les variétés de fruits employées n'étant pas à cidre, de seconde qualité, quelques-unes tombées avant maturité, nous avions jugé à propos d'ajouter avant la fermentation 10 grammes de tannin par hectolitre, et avant de mettre en bouteilles après soutirage, nous avions collé encore avec 10 grammes de tannin.

Un phénomène analogue se passait dans notre cave avec du vin blanc. Ayant quitté la Haute-Savoie en avril 1894, nous transportâmes avec nous du vin blanc de la récolte de 1893 qui avait été traité au tannin, fin décembre de la même année. En avril 1894, nous collâmes au tannin et nous soutirâmes ; une partie du vin fut mise en fûts, l'autre en bouteilles. Dans les premiers temps le vin en fût se colorait à la cuisine lorsqu'il en restait pendant quelques jours dans une bouteille. Une cannelle d'un tonneau étant venue à goutter, je mis dessous un récipient pour recueillir le liquide qui noircissait. En septembre-octobre ce vin blanc acheva sa fermentation et à partir de ce moment ne noircit plus. Celui qui avait été mis en bouteilles noircit encore jusqu'au mois de mars 1895, c'est-à-dire jusqu'après la fermentation provoquée par les premières chaleurs du printemps. Cependant, de temps à autre, on rencontrait des bouteilles donnant à l'air un vin de couleur un peu foncée.

Nous songeâmes que peut-être le manque d'acidité avait provoqué le noircissement chez le cidre aussi bien que chez le vin ; nous dosâmes alors l'acide dans l'un et l'autre ; les quantités trouvées, 1,5 gr. par litre pour le petit cidre, 2,5 gr. à 3,5 gr. dans le cidre pur et dans le vin blanc, nous montraient que ce n'était pas au degré d'acidité absolue qu'il fallait attribuer le mal, puisque Nanot et Hauchecorne, entre autres, mentionnent, dans leurs ouvrages quantité de bons cidres dont la teneur en cet élément ne dépasse pas 1 gramme à 1,5 gr.

Au cours de nos observations, nous fîmes l'importante remarque suivante : le cidre en bouteilles monté à la cuisine et non débouché devenait clair au bout de quatre ou cinq jours ; quelques bouteilles furent débouchées, un verre de cidre enlevé, puis rebouchées : après une huitaine le noir avait disparu ; si l'on vidait la bouteille à moitié avant de la reboucher au bouche-bouteilles, le noir ne disparaissait pas ; versé dans un bocal imparfaitement fermé, ce cidre noircissait de plus en plus.

Ces observations se faisaient en février, mars, avril, alors que le cidre mis en bouteilles en décembre était encore sucré ; nous en conclûmes que la fermentation, fort incomplète, reprenait sous l'influence de la température de la cuisine, produisait de l'acide carbonique qui, ne pouvant s'échapper, se dissolvait dans le liquide et faisait disparaître la couleur brunâtre. Nous fûmes confirmé dans nos suppositions, lorsqu'en mai nous trouvâmes tout notre cidre en bouteilles bien clair : c'était l'effet de la fermentation du printemps. Mais si ce cidre était laissé à l air, au bout de deux ou trois jours, il noircissait, pas très fort, il est vrai ; mais il noircissait. Il faut dire qu'il n'avait pas mauvais goût ; toutefois, il était moins agréable à boire que le cidre à couleur normale.

Le 16 août 1895 nous fîmes parvenir des échantillons de nos cidres purs et de seconde pression à M. Andouard, directeur de la Station agronomique de la Loire-Inférieure ; comme nous, il trouva, avec une acidité normale, une grande disposition au noircissement. Une circonstance exceptionnelle nous ayant dirigé sur Nantes en janvier 1896 nous allâmes rendre visite à M. Andouard ; il constata de nouveau l'anomalie des cidres envoyés par nous, nous cita des cas semblables arrivés à sa connaissance et émit l'idée que le degré d'acidité des cidres devait varier avec la quantité de matières gommeuses qu'ils renferment sous peine de voir le noircissement se produire.

Nous en étions là de nos recherches lorsqu'en avril 1896, nous eûmes connaissance des travaux de MM. Dufour et Daniel, au laboratoire de biologie végétale de Fontainebleau, et de M. Diénert, à l'Institut agronomique. Nous fîmes des additions d'acide citrique sur quelques bouteilles du cidre traité au tannin qui nous restait encore, et nous obtînmes un résultat complet. Sur le vin blanc, l'addition de cet acide arrête le noircissement, si on l'applique aussitôt que la bouteille est débouchée et qu'on s'aperçoit que la coloration brune commence. Si l'on attend que le noircissement soit arrivé à son maximum, l'addition d'acide diminue la coloration, mais ne la fait pas disparaître entièrement, quelle que soit la dose employée ; le vin est agréable à boire, il n'a perdu aucune de ses qualités ; seule la couleur laisse à désirer.

Il est acquis que l'addition d'acide dans un cidre trop riche en tannin a pour effet d'empêcher ou de faire disparaître le noircissement. La teneur en acidité d'un bon cidre ne peut donc être fixée d'une façon absolue ; elle sera subordonnée dans beaucoup de cas, à la richesse de ce cidre en tannin. Il est toujours bon qu'elle soit assez élevée ; les qualités du cidre paraissent en être exaltées. Ainsi M. Lechartier a trouvé que 3 à 4 grammes d'acide par litre doivent constituer une dose minimum ; à 5 grammes même, l'acidité est perceptible sans être désagréable. Il est entendu qu'il s'agit d'acide ayant pris naissance au cours d'une fermentation alcoolique, c'est-à-dire d'acides malique, tartrique, succinique et même acétique, mais non d'acide acétique provenant du mycoderma aceti, dont le travail ne vient qu'après transformation complète du sucre. Les diverses expériences faites par MM. Dufour et Daniel montrent bien l'effet de l'acidité sur le tannin. Ainsi, des pommes aigres, dont le cidre ne noircit pas, accusent 0,475 gr. de tannin par litre. Le cidre de pommes de *Doux Avrêque* (douces) contient 1.255 gr. de tannin ; celui de *Fréquin*, se tuant beaucoup, 2,538 gr. Il eût été intéressant de mentionner en regard de chacun de ces chiffres le taux d'acidité. Il est naturel que le premier échantillon n'ait pas noirci, puisque les fruits étaient acides ; que le second se soit coloré, les pommes étant douces ; mais si ces pommes

eussent été très acides, le noircissement n'aurait pas eu lieu, car on trouve des cidres bien plus riches en tannin qui ne sont pas attaqués. Ce n'est donc pas la quantité absolue de tannin qui détermine le noircissement, mais bien la quantité relative. Lorsque l'acidité est suffisante pour neutraliser l'effet du tannin oxydé, le changement de couleur ne se produit pas. C'est ce que nos propres expériences ont prouvé : avec 3,5 gr. notre cidre, fortement additionné de tannin, noircissait ; lorsque nous eûmes une production d'acide carbonique dissous dans le liquide, le noir disparut au moins momentanément ; avec une addition d'acide citrique à raison de 10 à 15 grammes par hectolitre, la maladie fut conjurée ou guérie.

Lorsqu'on traite les cidres acides par les cendres, par les sels de potasse en excès, le cidre est exposé à se tuer ; cela se comprend parfaitement ; les alcalis en excès se combinent avec l'acide du cidre qui ne peut plus neutraliser le tannin, et la couleur foncée apparaît

MM. Dufour et Daniel nous paraissent tomber dans une exagération en disant que le changement de couleur dû à l'altération du tannin serait peu sensible si la liqueur ne contenait pas de fer. Les cidres sur lesquels nous avons opéré ne contenaient ni naturellement, ni accidentellement de sels de fer, et cependant leur coloration était intense.

D'autre part, nous sommes complètement de leur avis, lorsqu'ils disent que le cidre contient des matières colorantes diverses, et qu'il ne faut pas attribuer uniquement à un excès de tannin le phénomène de noircissement.

Les causes énumérées précédemment n'en existent pas moins en dehors de la question de tannin, et une quantité exagérée de matières gommeuses, de matières extractives dans le cidre, peut fort bien amener le noircissement, ainsi que l'ont écrit et dit MM. Hauchecorne et Andouard.

M. Diénert, qui a fait sur le tannin de sérieuses études, prétend qu'il ne se colore pas, même à l'air, s'il ne se trouve en présence d'une diastase spéciale. Lorsque tannin, air et diastase, sont en présence dans le cidre, le tannin se colore, mais cette coloration se ralentit et finit par disparaître avant que tout le tannin inoxydé, incolore, se soit transformé en tannin oxydé, coloré, que M. Diénert appelle du malo-tannin. Mais si l'on supprime ce malo-tannin, la diastase reprend aussitôt son rôle actif pour colorer le tannin incolore resté inerte dans la liqueur ; ce tannin se transforme en malo-tannin et le cidre noircit.

En présence d'un acide tel que l'acide citrique, tartrique, chlorhydrique, acétique, la diastase perd ses facultés et son action sur le tannin. Certains moûts de poires riches en tannin ne noircissent pas, précisément parce qu'ils ne contiennent pas de diastase. On les fait facilement noircir en y ajoutant du moût de pommes renfermant une diastase ; inversement le moût de poires apporté dans le moût de pommes dilue la diastase et le noircissement est faible ou ne se produit pas. La pomme dite *Médaille d'or* est excessivement riche en tannin, 10 à 11 grammes par litre ; son jus cependant ne noircit pas et cela, selon M. Diénert, parce qu'il ne contient pas de diastase. Les cidres provenant de levures sélectionnées ne noircissent pas ; il y a bien une diastase, mais elle disparaît sans avoir pu fonctionner

En réalité on a fait un grand pas dans la connaissance des conditions dans lesquelles a lieu le noircissement et des remèdes qu'il convient d'y apporter ; mais on est loin d'être fixé sur les réactions qui s'opèrent ; le malo-tannin et la diastase de M. Diénert ne nous donnent pas la solution du problème. Néanmoins, on peut dire que dès maintenant, sans connaître exactement les réactions qui se produisent, il est possible de lutter avec succès contre le noircissement par l'emploi des acides et notamment de l'acide citrique.

Ainsi qu'on le voit, nous avions au cours de nos expériences et de nos recherchss constaté le rôle de l'acide carbonique faisant disparaître la coloration brune, sinon d'une manière persistante au moins momentanément ; restait à démontrer le rôle de l'acide, c'est ce qu'ont fait MM. Dufour et Daniel.

Pour ce qui est de la nature de l'acide et de la quantité à employer, ceci est d'une importance secondaire et ne peut être fixé par des chiffres invariables, les causes du noircissement étant variables, ainsi que la somme des éléments qu'ils produisent et qu'il faut neutraliser. On peut avoir recours à l'acide tartrique à la dose de 25 à 50 grammes par hectolitre ; l'acide malique, qui semblerait devoir être préféré à tout autre, est celui qui a le moins d'effet contre le noircissement. L'acide citrique, au contraire, exerce à cet égard une action énergique : dans la plupart des cas 10 grammes suffisent, cette dose a cependant quelquefois besoin d'être portée à 50 grammes pour des cidres très riches en tannin et très pauvres en acide naturel ou chargés de matières organiques ; malgré ce chiffre élevé, la boisson ne cesse pas d'être agréable à boire.

On détermine assez facilement la quantité à introduire en opérant sur un litre de cidre exposé à l'air, auquel on ajoute d'abord un décigramme d'acide citrique. On attend de vingt-quatre à quarante-huit heures ; si au bout de ce temps la boisson n'a pas noirci, cette dose est jugée suffisante, sinon on recommence avec 1,5 déc., puis 2 décigrammes, 2,5 déc., etc., jusqu'à ce qu'on arrive au résultat cherché.

Le noircissement a quelquefois disparu, au moins momentanément par un transvasage à l'abri de l'air dans un fût fortement méché. L'effet obtenu étant attribué à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, on a conseillé l'usage de 40 grammes de sulfite de chaux ou de 80 grammes de sulfite de soude par hectolitre.

Ces substances donnant naissance à de l'acide sulfurique, peuvent combattre le noircissement ; toutefois elles ne sont pas recommandables, car elles introduisent sans nécessité de la chaux ou de la soude, et d'autre part l'acide sulfurique est loin de rendre le cidre aussi sain et aussi agréable au goût que l'acide citrique ou même l'acide tartrique.

Si, pour certaines raisons, on ne croit pas devoir traiter à l'acide tartrique ou à l'acide citrique le fût tout entier, on peut mettre au fond de la carafe, immédiatement avant de tirer, une pincée (2 à 3 décigrammes) d'acide tartrique ou d'acide citrique (1 à 2 décigrammes).

LA SERICICULTURE EN AUSTRALIE

(*The Indian Agriculturist.*)

Dans un certain nombre de colonies australiennes la séricículture a été couronnée de succès, et il est à espérer que les cocons pourront constituer bientôt un article d'exportation. La fabrication de la soie, en impossible, par suite de l'inexpérience des colons et l'absence d'un outillage approprié

Une condition essentielle à remplir pour la réussite

de la sériciculture, c'est d avoir un nombre suffisant de mûriers blancs. Bien que les vers à soie se nourrissent de feuilles de toutes sortes d'arbres, il est certain qu'ils ne produisent des cocons de valeur que lorsqu'ils sont nourris de feuilles de mûriers blancs.

Tout récemment encore, l'attention des colons a été attirée sur les chances quep résente la sériciculture dans différentes parties du continent australien.

A Booval, dans le district de Neucastle, le gouvernement avait affermé, en 1894, une grande plantation de mûriers blancs, en vue d'étudier les chances que présente la séricìculture.

Les différents gouvernements locaux encouragent, du reste, les efforts des colons, et ils leur viennent en aide en leur allouant des subsides importants.

La soie provient des chenilles du genre Phalæna et c'est le Phalæna atlas qui est le plus productif ; en Europe on cultive presque exclusivement le Phalæna bombyx.

Les meilleurs vers à soie viennent du Japon et de l'Italie, mais c'est aux vers japonais qu on donne la préférence.

Il est certain que des cultivateurs sérieux et capables, ayant à leur disposition les capitaux nécessaires, trouveront, dans la Nouvelle Galles du Sud, un vaste champ pour leurs entreprises, qui promettent d'être couronnées d'un plein succès.

L'INDUSTRIE DU PETROLE EN RUSSIE

(*The Engineer*).

Quoique les sources de pétrole soient connues en Russie depuis bien longtemps, ce n'est que depuis un temps relativement court qu'elles ont été mises en exploitation. Au début, l'huile n'a eu qu'un emploi restreint, les indigènes s'en servaient pour l'éclairage et le chauffage, et c'est seulement beaucoup plus tard que le gouvernement a pris en main l'exploitation rationnelle des nombreuses sources. A l'heure actuelle, le district pétrolifère de la Russie est divisé en portions, que le gouvernement vend à des particuliers. Les travaux de forage préliminaires ne sont pas toujours couronnés de succès, parce que l'on ne tient aucun compte des conditions géologiques de l'endroit choisi. Au moyen de pompes, l'huile est conduite à Baku, où sont établies les raffineries. Il n'y a pas bien longtemps encore, tout le matériel mécanique nécessaire était importé d'Angleterre ou d'Amérique, mais actuellement de vastes usines sont établies dans le pays même, et les produits étrangers disparaissent de plus en plus.

Le puisage de l'huile se fait sans aucun soin particulier et l'on n'apporte que peu d'attention au bon entretien des tuyaux de conduite. Les opérations se poursuivent nuit et jour, sans relâche, même aux jours de fête

Les chemins dans les environs des districts pétrolifères sont en très mauvais état, et, en temps de pluie, ils sont, pour ainsi dire, inaccessibles.

Des incendies éclatent fréquemment dans le pays et occasionnent de grands dommages ; l'année dernière un incendie a détruit une quantité d'huile représentant environ 200,000 francs par jour, et il a duré dix jours.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse des substances minérales, par Adolphe Carnot, membre de l'Institut, Inspecteur général des mines, Professeur et Directeur des laboratoires à l'Ecole supérieure des Mines.

Tome premier; *Méthodes générales d'analyse qualitative et quantitative*. Un fort vol. grand in-8° de 992 pages av. figures. — Broché : 35 fr. ; Cartonné toile verte : 36 fr. 50. — En vente à la librairie veuve Ch. Dunod, éditeur Paris, quai des Grands-Augustins, 49.

L'ouvrage complet formera 3 volumes, environ 3.000 pages, et l'on accepte dès à précent la souscription à ces 3 volumes, au prix ferme de 90 fr. (1 fr. 50 en plus par volume pour le cartonnage).

Chaque volume sera vendu séparément au prix marqué ci-dessus.

L ouvrage dont le premier volume est mis en vente dès maintenant est destiné à faire connaître l'état actuel et les applications de la chimie analytique minérale. L'auteur s'est appliqué à cette science depuis une trentaine d'années déjà, ayant été, dès 1868, à l'Ecole des mines de Paris, professeur de chimie générale et, depuis 1877, professeur de docimasie et directeur des laboratoires et du bureau d'essai.

A ce double titre M. Carnot a dû s'appliquer à l'examen de toutes sortes de minéraux, de roches, de minerais et de métaux, de produits métallurgiques, d'eaux minérales et d'eaux de sources ou de rivières, de terres végétales, d'engrais pour l'agriculture, etc.

Par devoir professionnel en même temps que par goût personnel, il s'est constamment occupé de contrôler et d'améliorer les méthodes d'analyse, souvent aussi d'en créer de nouvelles. L'exposé de ses recherches a fait l'objet de nombreuses publications dons les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, dans les *Annales des mines*, dans le *Bulletin de la Société chimique*.

Il a résumé et coordonné dans le présent ouvrage la masse considérable de documents accumulés entre ses mains pendant un si long espace de temps, avec l'espoir que son expérience profiterait aux chimistes plus jeunes et leur épargnerait une bonne partie des minutieux travaux, auquels il s'est astreint lui-même.

La moitié environ du premier volume est consacrée aux *recherches qualitatives*, le reste aux opérations générales de *l'analyse quantitative*, dont le détail pour les différents corps remplira les deux volumes suivants, bientôt terminés.

Les premiers chapitres sont consacrés aux procédés de recherche par la voie sèche : ils font connaître les nombreuses ressources de l'emploi du *chalumeau* et de la *lampe à gaz* et indiquent une série méthodique d essais à effectuer avec ces appareils pour caractériser les substances diverses ; ils décrivent le mode

d'emploi du *spectroscope*, soit avec la flamme, soit avec l'étincelle électrique simple ou condensée, qui en a singulièrement étendu les applications ; ils exposent les *procédés microchimiques*, révélés depuis un petit nombre d'années, et, après eux, les *procédés de la voie humide* proprement dite. L'auteur a donné une nouvelle marche systématique, pour arriver à reconnaître, dans un mélange même très complexe, non seulement les éléments communs, qui seuls ont été considérés dans la plupart des traités ou des manuels d'analyse, mais aussi les éléments rares, que les progrès de la science et de l'industrie ne permettent plus de négliger désormais. La première partie se termine par un exposé succinct des caractères principaux des bases et des acides formés par les éléments à reconnaître et par un chapitre consacré à l'emploi des réactifs et à leur purification.

Dans la deuxième partie, se trouvent exposées les opérations à effectuer, d'abord pour le choix et la préparation des échantillons à prélever sur des matières souvent fort hétérogènes, puis pour les transformations chimiques à opérer par voie sèche ou par voie humide. De nombreux détails sont donnés sur les moyens de chauffage, sur les vases, sur les réactifs, enfin sur les précautions à observer pour éviter des causes d'erreurs sur le dosage pondéral des corps.

Des chapitres spéciaux sont consacrés à l'étude des procédés d'électrolyse, à celle des méthodes volumétriques de dosage par saturation, par oxydation ou réduction, par précipitation, enfin à celle des différents procédés colorimétriques.

Un dernier chapitre traite de l'analyse qualitative et, en même temps, de l'analyse quantitative des gaz, il fait connaître le matériel particulier et les réactifs employés, les propriétés caractéristiques des différents gaz et les procédés de recherche et de dosage. Il est complété par une description des appareils spéciaux imaginés en vue de l'analyse des principaux mélanges gazeux, qui intéressent l'industrie ou l'hygiène; on y trouvera, par exemple, l'analyse des gaz des foyers et des générateurs, celle du gaz d'éclairage et la recherche du grisou dans l'air des mines, au moyen de procédés qui se recommandent ou par leur exactitude ou par leur rapidité.

Nous croyons que cet ouvrage rendra de véritables services à tous les chimistes, qui ont à s'occuper d'analyse minérale. Le premier volume, qui vient de paraître et qui n'a pas d'équivalent dans la littérature chimique, sera consulté dans tous les laboratoires, parce qu'il expose toutes les méthodes générales et met au courant de tous les progrès de la science.

Guide pratique pour l'analyse de l'eau, analyse chimique, micrographique et bactériologique, par le Dr W. Ohlmüller, professeur d'hyhiène à l'Université de Berlin, traduit d'après la deuxième édition allemande, par le Dr L. Gautier.

Un volume in-8°, avec 77 figures dans le texte et une planche. — Relié : 10 francs. Librairie Polytechnique Baudry et Cie éditeurs. Paris, rue des Saints-Pères, 15. — Liège, rue de la Régence, 21.

Le Dr L. Gaultier, bien connu pour les traductions qu'il nous a autrefois données chez Savy, nous donne aujourd'hui à la Librairie Baudry et Cie, une traduction d'un ouvrage très apprécié en Allemagne. Voici dans quels termes il la présente aux lecteurs.

« On a toujours accordé et avec beaucoup de raison, une grande importance hygiénique à la pureté de l'eau destinée à la boisson et aux usages domestiques. Il n'est donc pas étonnant que l'on ait cherché à découvrir des méthodes d'une application facile et rapide pour l'appréciation de cette pureté.

Il y a vingt ans à peine, les méthodes employées dans ce but étaient purement chimiques; l'examen de l'eau consistait alors, abstraction faite de la constatation des propriétés physiques, en une analyse chimique, à l'aide de laquelle on déterminait la quantité des éléments habituels, tout en recherchant aussi les principes minéraux ou organiques qui avaient pu s'y dissoudre accidentellement. Mais, depuis qu'il a été constaté que l'eau était parfois le véhicule de germes pathogènes et que, par suite, l'ingestion d'une eau ainsi contaminée pouvait donner lieu au développement de maladies (fièvre typhoïde, choléra), l'analyse bactériologique est venue se joindre à l'analyse chimique et la compléter heureusement.

Nous avons pensé qu'un ouvrage donnant des méthodes actuellement en usage pour l'appréciation de la valeur de l'eau, une description concise, claire et pratique serait de nature à rendre service aux personnes auxquelles on demande habituellement l'analyse de ce liquide, et c'est pour cela qu'ayant trouvé dans l'œuvre de M. W. Ohlmüller un livre répondant à ces conditions de la manière la plus satisfaisante nous nous sommes décidé à en entreprendre la traduction.

Dans le *Guide pratique pour l'analyse de l'eau* les méthodes physiques, chimiques et bactériologiques sont exposées de telle façon qu'elles peuvent être appliquées par les personnes les moins exercées et sans qu'il soit besoin d'avoir recours aux traités de chimie analytique ou de bactériologie. Le livre s'adresse non seulement aux chimistes et aux bactériologues. mais encore aux médecins, aux pharmaciens et aux étudiants.

Dans notre traduction, faite d'après le texte de la deuxième édition allemande, nous avons ajouté la description de quelques-unes des méthodes plus spécialement employées dans nos laboratoires, et parmi les faits mentionnés récemment dans les publications périodiques, nous avons aussi indiqué les plus intéressants. Toutes ces additions sont mises entre crochets.

Nous espérons que le *Guide pratique pour l'analise de l'eau* recevra chez nous un accueil non moins favorable que celui dont il a été l'objet dans les pays de langue allemande ».

Traité universel des applications de la chimie depuis les origines jusqu'à la fin du XIXe siècle, par Jules Garçon, 2 gros volumes in-8° raisin et un fascicule de Tables d'environ 1600 pages, à paraître en 1899.

Prix de l'exemplaire complet, 40 francs. Prix par souscription, 35 francs. Prix par souscription versée en souscrivant, 30 francs.

Voici dans quels termes l'auteur annonce cet ouvrage.

« Le *Traité universel des applications de la chimie depuis les origines jusqu'à la fin du* XIXe *siècle*, auquel je travaille depuis plusieurs années, sera une œuvre absolument nouvelle qui n'a rien de comparable dans aucune littérature : il signale d'abord, pour chaque corps connu, toutes les applications en les rattachant aux propriétés d'où elles dérivent ; ensuite, il expose en détail chaque application importante. — Parmi les sources de documents sur lesquels il s'appuie, je cite la collectien des brevets français depuis 1791, les plus importants des brevets américains et des brevets allemands. Cette indication permet de se rendre compte et de l'effort qui aura été effectué et du caractère exceptionnellement utilitaire que présentera mon travail. »

En vue d'assurer la publication de cet immense travail sous une forme et dans des conditions aussi parfaites que possibles, on souscrit chez M. Jules Garçon, 40 *bis*, rue Fabert, Paris.

PETITES NOUVELLES

Syndicat pour la Défense des Intérêts du Gaz Acétylène

et des Industries qui s'y rattachent

Un Syndicat pour la défense du Gaz Acétylène et des industries qui s'y rattachent a été récemment formé à Marseille. C'est la première association de ce genre constituée en France : aussi a-t-elle recueilli déjà des adhésions nombreuses. Le but du Syndicat est de faciliter par tous les moyens les applications de l'Acétylène et notamment l'éclairage par ce merveilleux luminaire. Le Syndicat est représenté par un Conseil syndical qui a été désigné par les assemblées générales des 19 avril et 23 mai, et qui est composé de :

MM. Gastine, *président* ; Comte de Demandolx, *vice-président* ; Sauvaire, *trésorier* ; Ackermann, *vice-trésorier* ; Olivieri, *secrétaire ;* Gibon, *vice-secrétaire* ; de Ravel, *conseiller-rapporteur* ; Grandjon, Sauvayre, Deturminy et Parry, *conseillers*.

Le siège du Syndicat est place de la Bourse, 1, Marseille, où les personnes intéressées pourront prendre connaissance des statuts et faire les demandes d'admission.

Ordonnance interdisant dans Paris, les fumées noires, épaisses et prolongées.

Paris, le 22 juin 1898.

NOUS, Préfet de police,

Vu la loi des 16-24 août 1790 ;

L'arrêté du Gouvernement du 12 messidor an VIII ;

Les articles 471, § 15, et 474 du Code pénal ;

Vu, d'autre part, les rapports du Conseil d'Hygiène publique et de Salubrité du département de la Seine en date des 15 juin 1890 et 1er avril 1898 ;

Ensemble le rapport de la Commission technique, instituée par M. le Préfet de la Seine, pour assurer le concourt ouvert, à la date du 19 mars 1894, par le Conseil Municipal de Paris entre les divers inventeurs de systèmes fumivores ;

Vu les observations présentées au Conseil Municipal de Paris au nom de la 2e Commission, le 21 juin 1898 ;

Considérant que le nombre croissant de foyers brûlant de grandes quantités de combustible minéral, a singulièrement augmenté les inconvénients de la fumée dans Paris ;

Que cette fumée obscurcit l'air, pénètre dans les habitations, noircit et attaque la façade des maisons et des monuments publics, et infecte l'atmosphère de la Ville ;

Considérant qu'il existe divers moyens pratiques et efficaces d'atténuer, dans la mesure du possible, ces graves inconvénients ;

Que l'on peut recourir, notamment, soit à la surélévation des cheminées, soit au choix d'un combustible approprié, soit à l'emploi de foyers fumivores ;

ORDONNONS ce qui suit :

Article premier. — Dans le délai de six mois, à partir de la publication de la présente ordonnance, il sera interdit de produire une fumée noire, épaisse et prolongée, pouvant atteindre les habitations voisines ou infecter l'atmosphère des rues de Paris.

Art. 2. — Les contraventions à la présente ordonnance seront constatées par des procès-verbaux ou des rapports, qui seront déférés aux tribunaux compétents.

Art. 3. — L'Inspecteur principal du Service technique des Etablissements classés et les inspecteurs placés sous ses ordres, ainsi que les ingénieurs des Mines, préposés à la surveillance des appareils à vapeur, et les agents placés sous leurs ordres sont chargés d'assurer l'exécution de la présente ordonnance, qui sera imprimée, publiée et affichée.

Le Préfet de police, Charles BLANC

Par le préfet de Police :

Le Secrétaire Général,

E. LAURENT

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'AOUT 1898
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Sur la propagation de la peste ; par le Prof. R. Koch.

Le Congrès scientifique latino-américain ; par le Dr Castro-Soffia.

Physiologie :

La pneumogastrique et la sécrétion gastrique ; par C. Abbamon.

Anatomie pathologique :

Ulcérations intestinales urémiques ; par le Prof. Grawitz.

Pathologie interne :

Diabète insipide chez les enfants ; deux observations cliniques et urologiques ; par F. Cima. — Persistance du canal artériel de Botal ; par Zinn.

Thérapeutique :

Liegel : Traitement de la pneumonie. — Below : Résultats obtenus par le traitement avec la lumière électrique.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1898
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 130
Le développement de l'industrie chimique en Allemagne ; par le Dr Zahn. . . 131
La nouvelle lampe électrique à incandescence du Dr Carl Auer von Welsbach . . 132
Epreuves stéréoscopiques en couleurs, obtenues par la méthode indirecte ; par par MM. Auguste et Louis Lumière 133
Importation des produits chimiques en France 1er Semestre 1898 135
Exportation des produits chimiques français 135
Importations des teintures préparées et des couleurs en France 136
Exportations des teintures préparées et des couleurs françaises 136
Importations des teintures et tannins en France 137
Exportation française des teintures et tannins 137
Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France . . . 138
Exportation française des huiles, gommes résines, espèces médicinales. 138
Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, petroles, etc., en France 139
Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc. 139
Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France 140
Exportation française des sucres bruts et raffinés 140
Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France . 140
Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal 140
Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France. 141
Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie 141
Bibliographie 142
Laboratoire central de santé militaire de Madrid 142
Annonces 141-144



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LE DÉVELOPPEMENT

DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

EN ALLEMAGNE

Par le Dr Zahn

(Die Chemische Industrie).

L'industrie allemande a pris un énorme développement dans ces dernières années.

Il y a en Allemagne, à l'heure actuelle, pour 3,6 millions d'industries, employant 10,3 millions de force humaine et 3,4 millions de force motrice.

Les produits exportés pendant l'année 1895 ont été de 23,8 millions de tonnes, contre 17,2 millions, en 1882, soit une augmentation de 38,4 %; la valeur de ces produits est respectivement de 3 424 et 3279,9 millions de marcs.

Quelle est la part qui revient, dans ce développement, à l'industrie chimique ?

La statisque officielle comprend, sous le nom d'industrie chimique, les classes (*a*, *b*, etc.) et les genres (1, 2, etc.) suivants :

a) Grande industrie chimique (fabrication de soude caustique, d'alun, d'alcali, ammoniaque, chlore, prussiates, borax, chlorures, vitriol de fer, sel de Glauber, potasse, acide carbonique, sulfate de cuivre, phosphore, sel ammoniac, salpêtre, soufre, soude, tartre, etc.

b) Produits chimiques pharmaceutiques et photographiques qui ne rentrent pas dans la classe précédente.

c) Pharmacies.

d) Matières colorantes, y compris la fabrication de crayons et de touches, de noir animal, de dérivés de goudron de houille et de goudron de bois.

1. Préparation de matières colorantes, y compris le noir animal.

2. Préparation de crayons.

3. Préparation de touches et de crayons à pastel.

4. Fabrication d'aniline et de couleurs d'aniline.

5. Fabrication de tous les autres dérivés de goudron.

e) Matières explosives.

1. Matières explosives.

2. Allumettes.

3. Autres produits ne rentrant pas dans les classes précédentes.

f) Résidus et engrais chimiques.

L'ensemble de l'industrie chimique comprend 10385 industries principales avec 115251 personnes, dont 98928 hommes et 16303 femmes.

Ces chiffres se groupent de la manière suivante :

	Industries	Personnes
Prusse	5618	66661
Bavière	1608	18356
Saxe	801	6916
Wurtemberg	431	2939
Bade	326	3867

En 1882 et en 1875, on a compté :

	1882	1875	Soit en 1895 une augmentation sur 1882	sur 1875
Industries	9191	8645	13 0 %	20,1 %
Personnes	71777	52202	60,5 »	120,7 »

L'augmentation du personnel surpassant celle des industries, semble prouver que le grand développement de l'industrie chimique est dû. en tout premier lieu, aux industries principales. Et, effectivement, tel est le cas, comme le montrent les données statistiques suivantes :

	Industries principales 1895	1882	Personnes 1895	1882	Augmentation en 1895 Industries	Personnes
Industries employant de 1 à 5 personnes	8228	7654	18122	15469	7,5 %	17,2 %
de 6 à 50 personnes	1781	1289	25993	19735	38,2 »	31,7 »
de 51 à 200 personnes	295	210	28200	20155	40,5 »	39,9 »
plus de 200 personnes	81	38	42916	16418	113,2 »	161,4 »

La grande expansion de l'industrie chimique est due, en partie, à l'emploi de plus en plus considérable de la force motrice. Ainsi, on a compté :

En 1875	774	industries.
» 1882	1686	
» 1895	2625	

qui avaient recours à la force motrice :

En 1875	15617	chevaux.
» 1895	83164	

Au point de vue de la nature de la force motrice, les chiffres, pour 1895, se répartissent de la manière suivante :

Force	Nombre d'industries	Chevaux
Vent	15	—
Eau	526	6654
Vapeur	1316	74841
Gaz	179	811
Pétrole	21	73
Benzine, éther	15	60
Air chaud	7	21
Air comprimé	24	704
Electricité	66	947
Chaudières	947	—
Navires et voiliers	9	—

Au point de vue de l'exportation, il y a lieu de retenir les chiffres suivants :

	1895	1882	Augmentation
Quantité des produits exportés (tonnes)	651341	471218	38,2 %
Valeur des produits exportés (1000 marcs)	290097	221298	91,1 %

Il n'a été question, jusqu'à présent, que de l'industrie chimique en général ; ci dessous quelques données numériques relatives aux principales branches de cette industrie.

Désignation	Industries principales	Personnes	Chevaux-Vapeur	Augmentation en 1895				
				depuis 1882		depuis 1875		
				Industries %	Personnes %	Industries %	Personnes %	Chevaux %
Grande industrie chimique . . .	458	26951	27251	76,8	81,9	85,8	239,0	846,2
Fabrication de produits chimiques, pharmaceutiques et photographiques	1453	12696	8015	59,8	50,5	131,7	23,2	136,7
Matières colorantes	872	13475	14038	14,1	11,1	24,9	67,2	244,7
Couleurs d'aniline, aniline et autres dérivés du goudron . . .	73	11460	9855	37,7	147,7	160,7	452,8	1013,7

LA NOUVELLE LAMPE ÉLECTRIQUE
A INCANDESCENCE

Du Dr Carl Auer von Welsbach.

(*Der Gastechniker*, 1898, p. 83).

Avant de décrire la nouvelle lampe, il convient d'exposer brièvement les découvertes qui ont permis la réalisation de ce progrès dans le domaine de l'éclairage électrique.

A l'encontre des données généralement admises jusqu'ici, l'osmium n'est pas volatil, même à la température de vaporisation du platine ou de l'iridium, ni dans le vide, ni dans une atmosphère de gaz réducteur (ou d'un mélange de gaz réducteurs).

Lorsqu'un fil d'osmium, placé dans un mélange gazeux, tel que le cône intérieur d'un bec Bunsen, est traversé par un courant électrique suffisamment intense, il émet, à peu près à la température de vaporisation du platine, une éclatante lumière blanche d'une grande intensité. Dans le vide, le fil peut être chauffé à une température bien supérieure encore, sans qu'il entre en fusion.

Il paraîtrait donc que l'osmium est le corps le plus difficilement fusible que la science connaisse, en même temps qu'il émet, à très haute température, la plus grande quantité de lumière. Il est évident que la chaleur rayonnante est en raison inverse de la lumière émise.

Il convient de dire ici que les composés d'osmium du commerce ne se prêtent pas à ces essais, attendu qu'ils renferment une certaine quantité d'impuretés; cependant les propriétés décrites ne sont pas considérablement influencées par la présence de petites quantités d'autres métaux de la mine de platine.

Les alliages d'osmium et de ruthénium se rapprochent, au point de vue de leurs propriétés, de l'osmium pur. Le métal pur, ou ne renfermant que de petites quantités de platine, est, à l'état de fils, assez élastique, et peut être utilisé pour la confection de filaments pour lampes électriques à incandescence.

La préparation de ces filaments exige les manipulations suivantes:

On précipite l'osmium sur un fil métallique et, en faisant traverser ce fil par un courant électrique, on le chauffe graduellement au rouge blanc.

Dans ces conditions, le noyau métallique se volatilise, tandis que l'osmium demeure à l'état de filament tubulaire.

Pour que ce principe puisse recevoir une application pratique, on chauffe un fil de platine excessivement mince, traversé par un courant, dans une atmosphère réductrice, qui, renfermant des hydrocarbures, doit être saturée de vapeur d'eau, afin que la formation de carbure d'osmium facilement fusible soit évitée. La couche doit se déposer lentement et uniformément, et le filament d'osmium formé doit présenter, sur toute sa longueur, une surface égale, unie, d'un blanc bleuâtre brillant. Mais le fil ainsi obtenu est assez cassant, la couche d'osmium renfermant souvent de petites quantités d'oxydes inférieurs.

On expose alors le fil dans une atmosphère de gaz réducteurs, et l'on chauffe d'abord à la température de vaporisation du platine, ensuite à une température plus haute encore : le platine se volatilise presque complètement, il n'en reste que des traces ; le fil d'osmium devient ainsi un peu élastique et d'un gris de platine.

Ce procédé peut être modifié, en ce sens qu'un fil de platine est chauffé, après avoir été enduit d'une solution étendue d'un composé osmique, auquel on ajoute, pour le rendre plus consistant, de l'osmium métallique très divisé ou bien un dérivé d'osmium comme, par exemple, le sulfure ou le tétrahydroxyde.

L'électrolyse de solutions osmiques permet aussi de recouvrir les fils d'une couche d'osmium métallique ou d'oxyde d'osmium.

La calcination de ces fils peut être faite par la méthode décrite.

On peut également arriver au même résultat en opérant de la manière suivante : le mince fil de platine est traité par une masse semi-fluide, composée d'osmium très divisé (ou d'un composé osmique, ou encore d'un mélange de ces corps) et d'une petite quantité de sucre ou d'un corps analogue, qui forme une sorte d'émulsion avec les substances en présence. Cette dernière modification permet de déposer la pâte osmique sur des fibres animales ou végétales. Dans ce cas, on donne au fil désséché la forme qu'il doit avoir dans la lampe, et on le calcine encore une fois, mais légèrement et pas trop longtemps, dans une atmosphère de gaz réducteur. Le squelette de charbon, laissé par le fil, communique à l'osmium une

solidité et une élasticité plus grandes, propriétés précieuses au point de vue de l'introduction du fil dans la lampe. On peut cependant fixer le fil dans la lampe, avant même de le calciner. Le porte-fil consiste en deux pièces de platine réunies par un fragment de verre à potasse et terminées en petits tubes dans lesquels on introduit l'extrémité du filament. On chauffe alors modérément ; le libre accès d'air n'a aucune influence fâcheuse. Le fil adhère ainsi fortement, et c'est alors que, traversé par le courant, il est fortement calciné dans une atmosphère réductrice saturée de vapeur d'eau. Peu à peu, on augmente l'intensité du courant et on expose le fil à une très haute température. A la suite de ce traitement, le fil est prêt à fonctionner ; on le place dans la lampe, qui a même forme que les lampes électriques à incandescence actuellement en usage. On fait le vide dans l'ampoule, ou bien on la remplit d'un gaz inerte, et on la soude.

La préparation de fils d'osmium, de lamelles, etc. peut être faite aussi par un procédé emprunté à la fabrication de la soie artificielle. Le collodion est additionné d'un mélange intime d'osmium métallique très divisé et de sulfure ou de tétrahydroxyde d'osmium. L'addition de ces substances rend la masse visqueuse et empêche l'émulsion de se désagréger, par suite de la forte densité de l'osmium. Avec la bouillie ainsi obtenue, on confectionne les fils, lamelles, etc., qui, après avoir été dénitrés, sont soumis au traitement décrit plus haut.

Il y a lieu de signaler quelques propriétés curieuses de certains corps plus facilement fusibles que l'osmium, propriétés qui permettent d'entrevoir l'utilisation de ces corps pour l'éclairage.

Un fil de platine, traversé par un courant assez intense, fond, comme on sait, à la température du rouge blanc ; mais ce phénomène n'a plus lieu lorsque le fil est enfermé dans un étui d'un corps fixe, tel que l'oxyde de thorium ; cet étui doit être mince, mais serré, afin qu'il s'applique bien sur le fil qu'il entoure. Dans ces conditions, l'intensité du courant peut être considérablement augmentée, sans que le fil de platine entre en fusion.

Le grand pouvoir d'émission de chaleur et de lumière de l'étui soutire de l'énergie au conducteur métallique et, en augmentant constamment l'intensité du courant, le conducteur émet subitement, en un certain point, une lumière éclatante qui se propage dans le sens du courant et s'épanouit, le plus souvent, sur toute la longueur du fil. Pendant que ce phénomène a lieu, le fil de platine, logé dans l'étui, fond, et l'oxyde de thorium forme un petit tube bien solide. On peut alors augmenter encore l'intensité du courant, l'effet lumineux s'accroît, mais le fil ne fond pas.

Lorsque le corps conducteur est formé d'un métal plus difficilement fusible que le platine, ce brillant phénomène lumineux dure longtemps. Ces expériences réussissent le mieux quand la couche d'oxyde de thorium n'a qu'une épaisseur de quelques dixièmes de millimètres, mais la finesse de la couche peut être poussée plus loin encore, à tel point qu'elle devient irrisée, sans que le phénomène éprouve quelque changement.

Les terres rares, la magnésie, la chaux, l'alumine et les autres oxydes dits réfractaires ne peuvent être utilisés, parce qu'ils fondent trop facilement à ces hautes températures. Mais lorsqu'on remplace le platine par un alliage de ce métal et d'osmium, de ruthénium, de rhodium ou d'iridium, on peut facilement préparer des fils et obtenir des effets lumineux brillants et durables. Aussi longtemps que le noyau métallique n'est pas fondu, le courant peut être interrompu, sans danger aucun pour le fil.

EPREUVES

STÉRÉOSCOPIQUES EN COULEURS,

OBTENUES PAR LA MÉTHODE INDIRECTE

Par MM. **Auguste** et **Louis Lumière** (1).

En présentant ces épreuves, M. Davanne s'exprime ainsi :

Je désire d'abord établir bien nettement la différence qui existe entre la photographie des couleurs et la photopraphie en couleurs.

La photographie des couleurs par la méthode directe est celle qui consiste à obtenir immédiatement, sur une surface sensible, la reproduction des couleurs du sujet qu'on lui présente, sans faire intervenir aucune trace de matière colorante.

Nous savons, depuis longtemps, que cette reproduction des couleurs est possible ; que, dès 1849, Edmond Becquerel avait résolu le problème, sauf la stabilité de l'image obtenue ; que ce problème fut étudié de nouveau par Niepce de Saint-Victor, par Poitevin, par Chardon, par M. de Saint-Florent et par d'autres chercheurs : mais toujours l'image disparaissait, soit par l'action de la lumière, soit par l'action des fixateurs essayés ; il était réservé à M. Lippmann, le savant professeur de physique de la Sorbonne, de nous donner la reproduction parfaitement stable et fixée des couleurs de la nature, en appliquant à la photographie la loi des interférences, dont elle devenait ainsi la plus élégante démonstration ; toutefois, cette méthode très délicate n'est pas encore entrée dans la pratique courante.

La photographie en couleurs par méthode indirecte est tout autre chose ; il faut, tout d'abord, la séparer de l'enluminure et du coloriage, trop souvent présentés comme étant la solution du grand problème, non sans une habileté regrettable, à un public qui n'y connaît rien. L'enluminure et le coloriage se font simplement à la main, avec des couleurs et des pinceaux, soit sur la face, soit sur le dos de l'épreuve, qui, dans ce dernier cas, est rendue très transparente ; nous n'avons rien à dire de cette méthode, sinon qu'il serait à désirer qu'elle fût toujours employée par des mains habiles.

(1) *Bull. Soc. Encourag.*

La méthode dite *indirecte* diffère complètement de ces coloriages ; ce n'est plus la main qui applique les couleurs, ce sont des réactions provoquées par la lumière qui rendent la surface photographique apte à fixer en proportion convenable la substance colorante qu'on lui présente.

Si nous acceptons, qu'avec les trois couleurs simples : le rouge, le jaune et le bleu, on peut obtenir, par un mélange convenable, toutes les couleurs vues par nos yeux, il nous suffira de faire, d'un sujet coloré, trois photographies, l'une pour le rouge, l'autre pour le jaune, la troisième pour le bleu, de les superposer avec un repérage exact, et le mélange reproduira le sujet coloré sans que la main ait ajouté le moindre coloriage.

Plusieurs fois déjà nous avons entretenu la Société d'Encouragement de cette méthode inventée, il y a bien des années, par M. Ch. Cros et par M. Ducos du Hauron. MM. Lumière frères, avec leur très grande habileté technique, l'ont de nouveau modifiée et mise en pratique, et ils ont obtenu les résultats que j'ai désiré montrer à la Société. Je crois que quelques explications sont encore nécessaires pour faire bien comprendre cette méthode indirecte, qui consiste en deux opérations bien distinctes : l'*analyse* qui permet d'opérer la séparation, le triage, le tamisage (disent quelques personnes) des diverses couleurs du modèle ; puis la *synthèse*, c'est-à-dire la réunion, sur la copie, de ces couleurs qui ont été triées ou tamisées.

Le triage se fait en interposant successivement, entre le modèle et les surfaces sensibles qui reçoivent les impressions, trois écrans, dont chacun a la couleur complémentaire de la couleur qu'il est destiné à éteindre. Ainsi, un écran vert annulera les rayons rouges, et nous obtiendrons par la photographie une épreuve qui sera le négatif du rouge ; mais les autres couleurs qui traversent l'écran vert ont leur action sur la plaque sensible, elles y forment l'image à laquelle seuls les rayons rouges, simples ou combinés, n'auront pas contribué.

Il en sera de même en interposant l'écran violet ; seulement, ce seront les rayons jaunes qui seront éteints, et nous aurons le négatif du jaune ; et, de même, l'écran jaune orangé nous donnera le négatif du bleu ; l'emploi de plaques dites orthochromatiques permet d'obtenir assez facilement les couleurs jaune et rouge, ce qui était au début une difficulté presque insurmontable.

L'analyse étant ainsi faite, l'opérateur est en possession des trois clichés au moyen desquels, avec un repérage parfait, il obtiendra la synthèse des couleurs qu'il a séparées, et par conséquent la reproduction coloriée de son modèle.

Ici, je passe la parole à MM. Lumière, en lisant la note qu'ils ont communiquée sur ce sujet :

« Pour le triage des couleurs, nous avons fait usage des écrans recommandés jusqu'ici : écrans orangé, vert et violet ; puis nous avons préparé trois séries de plaques photographiques présentant respectivement un maximum de sensibilité pour les rayons que les écrans laissaient passer.

« Le tirage et la superposition des monochromes ont été réalisés grâce à l'emploi d'un procédé photographique aux mucilages bichromatés, sans transfert, basé sur la remarque suivante : la colle forte, soluble à froid, bichromatée, qui ne donne pas d'images avec leurs demi-teintes, lorsqu'elle est employée seule, acquiert cette propriété lorsqu'on l'additionne de substances insolubles dans de certaines conditions.

« Si l'on ajoute, par exemple, à une solution de colle forte à 10 %, 5 % de bichromate d'ammoniaque et de 5 à 10 % de bromure d'argent émulsionné, et que l'on étende cette préparation en couche mince sur une lame de verre, on obtient une surface sensible, que l'on expose à la lumière sous le négatif à reproduire. Lorsque l'exposition est suffisante, on lave la plaque à l'eau froide, et l'on a ainsi une image à peine visible, formée par le mucilage insolubilisé, image que l'on peut colorer avec des teintures convenables.

« On se débarrasse ensuite du bromure d'argent par un dissolvant approprié, l'hyposulfite, par exemple.

« Ce procédé donne, avec la plus grande facilité, des épreuves de toutes couleurs avec toutes les gradations de teintes du négatif.

« Le bromure d'argent peut être remplacé par d'autres précipités insolubles.

« Avec un tel procédé, il est facile d'obtenir des épreuves polychromes en utilisant le principe de la méthode de MM. Cros et Ducos du Hauron. On procède à l'obtention successive, sur une même plaque, de trois images monochromes rouge, jaune et bleue, provenant des trois négatifs correspondants, en ayant soin d'isoler chaque image de la précédente par une couche imperméable, de collodion par exemple.

« Cette méthode permet, par l'emploi de teintures plus ou moins concentrées ou par simple décoloration à l'eau, de varier l'intensité relative des monochromes, de modifier au besoin l'effet des trois premières couches par l'addition d'une quatrième, d'une cinquième et même davantage. Elle rend, en outre, le repérage très facile, et assure la possibilité de reporter sur papier l'ensemble de ces impressions.

« Les premiers spécimens de photographie en couleurs ainsi obtenus montrent tout le parti pratique que l'on pourra maintenant tirer d'une méthode depuis si longtemps négligée. »

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances.	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. Francs.
Brome	20.100	23 600	90 450
Bromures	11.800	7.400	56 050
Iode brut ou raffiné	—	2 800	—
Iodures et iodoforme	400	200	—
Phosphore blanc	400	200	2.000
Acides acétique	218.100	211.900	65.430
Acides arsénieux	233 200	228.900	123.596
Acides borique	163.500	273.700	88.290
Acides chlorhydrique	967.300	1.025.700	38.692
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.665.400	1.451.900	849.354
Acides citrique cristallisé	—	100	—
Acides gallique cristallisé	1.800	1.300	6.660
Acides nitrique	451.800	327.000	94.878
Acides oléique	437.600	1.075.700	122.528
Acides oxalique	202.300	269.200	141.610
Acides stéarique	133 000	107.300	93.100
Acides sulfurique	1.795 200	1.539.200	71.808
Acides tannique	87.600	74.000	87.600
Acides tartrique	72 400	4.600	178.828
Extrait de châtaignier, etc.	1.240.900	1.204.600	210.953
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	45.200	45.000	122 040
Oxydes de cobalt pur	4 900	3 400	117.600
Oxydes de cuivre	29.300	16 100	30.179
Oxydes d'étain	102.000	55.900	241.740
Oxydes de fer	553.800	528.800	77.532
Oxydes de plomb	998.300	815.100	339.422
Oxydes d'urane	9.200	2.400	281.520
Oxydes de zinc	618.400	518.900	290.648
Bioxyde de barium	135.300	155 400	135.300
Ammoniaque (alcali volatil)	51.800	45.500	9.842
Potasse et **Carbonate** de potasse	1.546.200	743.600	695.790
Cendres végétales vives ou lessivées	9.500	9.800	285
Salin de betteraves	266.100	1.766.100	39.915
Soude caustique	937.300	529.800	215 579
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	7.700	500	462
Soude … raffinée, Sel de soude	95.800	86.700	8.622
Soude … raffinée, Cristaux de soude	10.600	9.000	424
Natron	7.700	12.700	231
Bicarbonate de soude	811.700	724.400	170.457
Sels de soude non dénommés	212.400	201.500	19.116
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	218 400	95.800	327.600
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	1.300	1.000	3 250
Sels ammoniacaux bruts	10.264.000	13.370.100	2.300.720
Sels ammoniacaux raffinés	232.100	115.700	232.100
Sels d'étain	3.800	2 200	3.876
Acétate de plomb	27.800	56.900	13 622
Alcool méthylique	36.600	223.500	20.496
Alumine anhydre	190.700	179.900	95 350
Alun d'ammoniaque ou de potasse	19.200	32.700	2.496
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Hydrate d'alumine	38.600	52.100	11 580
Borax mi-raffiné ou raffiné	69.100	142.300	27.640
Borate de chaux	2.017 300	2.533.400	403.460
Carbonates de magnésie	65.300	103.100	39.180
Carbonates de plomb	663.500	575.000	245.495
Chlorures de chaux	636.400	783.000	114.552
Chlorures de potassium	6 841.000	5.583.500	1.094 560
Chromates de plomb	19.200	21.300	19.200
Chromates de potasse et de soude	1.335.700	1.345.800	894.919
Éther acétique et sulfurique	300	400	480
Chloroforme	3.700	100	11.100
Collodion	400	700	800
Glycérine	149.300	144.000	101.244

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations.	1898 kilog.	1897. kilog.	1898. Francs.
Brome	—	300	—
Bromures	300	1 900	996
Iode brut ou raffiné	—	—	—
Iodures et iodoformes	1.300	4.000	29.120
Phosphore blanc	78.600	91.700	288.462
Phosphore rouge	16 900	17.000	129 285
Acides acétique	94.600	104.700	39.732
Acides arsénieux	5 000	13 700	2.650
Acides borique	143 900	55 900	90.657
Acides chlorhydrique	611.300	576.300	30.565
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	25.100	33.000	12.801
Acides citrique cristallisé	56.700	40 700	142.884
Acides gallique cristallisé	13 300	3.300	46.550
Acides nitrique	446.800	434 600	93 828
Acides oléique	4.308.700	3.166 600	1.206.436
Acides oxalique	272.400	12.000	182.508
Acides stéarique	1.002 000	872.400	701.400
Acides sulfurique	1 433.400	2.077.700	71.670
Acides tannique ou tanin	20 300	5.400	39.788
Acides tartrique	232.900	322 800	586.908
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	13.039.400	10 657.900	2 216.698
Oxydes de colbat safre, smalt et azur	800	500	2.160
Oxydes de colbat pur	400	5.800	8.640
Oxydes de cuivre	15 400	4.200	17.248
Oxydes de fer	33.700	33.400	4.718
Oxydes de plomb	394.700	491.500	134.198
Oxydes de zinc	752.200	613.400	376.100
Bioxyde de barium	1 100	43.700	1.034
Ammoniaque (alcali volatil)	94.300	220.100	17.917
Magnésie calcinée	25 500	45.900	35.700
Potasse et **Carbonate** de potasse — Angleterre	2 186.600	2.716.900	
Potasse et **Carbonate** de potasse — Belgique	4.575 600	4.702.200	
Potasse et **Carbonate** de potasse — Autres pays	246.700	275 000	
Totaux	7 008 900	7.694 100	2.523 204
Cendres végétales vives ou lessivées	14.300	59.700	429
Salin de betterave	147.900	—	17,748
Soude caustique	1.412.900	2.945.700	353.225
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) brute	1.558.700	481.100	93.522
Soude … raffinée, Sel de soude	17.937.900	10.343.300	1.614.411
Soude … raffinée, Cristaux de soude	2.243.300	4.314.900	112.165
Natron	12.200	5.400	488
Bicarbonate de soude	28.700	47.100	6.027
Sels de soude non dénommés	644.000	1.600.400	57.900
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	747 231	686.513	1.120.847
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	185.116	158.819	462.790
Sels ammoniacaux bruts	1.000.600	2.641.000	230.138
Sels ammoniacaux raffinés	63.500	21.700	57.150
Sels de cobalt	12.000	3.000	259.200
Sels d'argent	700	4.700	41.650
Sels d'étain	21.900	31 300	23.214
Acétates de cuivre brut	211.800	153.900	190 620
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	72.100	86 600	84 357
Acétates de cuivre cristallisé	185.500	54.300	317.205
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	59.400	122.700	29.106
Acétates de soude	393.500	347.300	94.440
Acool méthylique	196.800	290.200	96.432
Alumine anhydre	300	200	126
Alun d'ammoniaque ou de potasse	86.000	92.600	12.040

Importation (Suite).

Marchandises et provenances.	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Nitrates de potasse	522.100	723.100	224.503
Nitrates de soude, Chili	144.799.400	100.028.700	
Nitrates de soude, Autres pays	1.376.000	18.600	
Totaux	146.176.400	100.047.300	29.234.280
Oxalate de potasse	11.200	63 200	10.080
Silicate de soude ou de potasse	109 300	165 000	9.837
Sulfates d'alumine	1.017.800	729 300	91.602
Sulfates de cuivre	24.185.500	25.669.600	8 706.780
Sulfates de fer	18.500	27.000	740
Sulfates de magnésie calciné	567.600	521.900	45.408
Sulfates de potasse	1.257.900	1 346 700	289 317
Sulfates de soude	87 300	86.500	3 492
Sulfate et autres sels de quinine	—	—	—
Sulfite et bisulfite de soude	30.200	23.400	3.624
Hyposulfite de soude	28.000	13.600	7.560
Sulfure de mercure en pierres	100	400	700
Sulfure de mercure pulvérisé	10.200	10.500	61 200
Tartrates de potasse, Lie de vin	4 259.200	3.844.500	937.024
Tartrates de potasse, Tartre brut	1.078 900	656 500	1 510 460
Tartrates de potasse, Cristaux de tartre	61.000	114.600	90.280
Tartrates de potasse, Crème de tartre	166.400	114 100	284.544
Prussiate de potasse	9 100	27 600	11.830
Superphosphates de chaux	59 229.700	56.263 400	2.961.485
Engrais chimiques	25.375.600	31.023 700	2.537.560
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	15.281 900	11.937.300	1.833 828
Produits dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	770 500	719 600	3 082.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	34.400	28.600	172.000
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Kil.	53.300	23.100	849 671
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Fr.	236.700	329 300	236.700
Produits chimiques non dénommés, autres, Id.	13.100	200	1.815.267
Produits chimiques non dénommés, autres, Fr.	2.257.500	2.242.200	2.257.500

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES

ET DES COULEURS EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Cochenille	207.100	181.310	621.300
Kermès animal	—	460	—
Indigo, Indes anglaises	486.100	568.390	
Indigo, Autres pays	233.900	274.040	
Totaux	720.000	842.430	6.480.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	300	—	525
Cachou en masse	3.175.800	1.942.650	1.492.626
Rocou préparé	224.700	138.230	152.796
Orseille préparée, humide en pâte	7.800	5.740	3.744
Orseille préparée, sèche (Cudbeard ou extraits)	—	240	—
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	500	1.580	635
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Autres	50.600	50.780	55.660
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	3.300	10	9.075
Teintures dérivées du goudron de houille, Alizarine artificielle	80.400	59.110	225.120
Teintures dérivées du goudron de houille, Autres	437.000	498.720	2.922.000
Outremer	77.800	87.150	93.360
Bleu de Prusse	26.100	21.550	65.250

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	200	—
Borax brut	184.000	84.400	73.600
Borax mi-raffiné ou raffiné	180.000	75.300	72.000
Borate de chaux	173 300	11 500	34.660
Carbonates de magnésie	1.700	6.700	1.156
Carbonates de plomb	594.400	1.112.000	219.928
Chlorates de potasse	528.300	523.000	559 998
Chlorates de soude, de baryte et autres	317.800	288.100	540.260
Chlorures de chaux	7.332.400	4.839.800	1 466.480
Chlorures de magnésium	19.600	15.100	1.176
Chlorures de potassium	99.500	103.900	15 920
Chromates de plomb	41.000	155.200	41.000
Chromates de potasse et de soude	5.600	5.900	4 032
Éther acétique et sulfurique	39 500	17.000	67.150
Chloroforme	1.400	1.800	4.158
Collodion	1.700	2 000	2.890
Glycérine	3.722.600	2.823.700	4.504.346
Kermès minéral	109.000	100.500	287.300
Nitrates de potasse	354.600	469.100	156 024
Nitrates de soude	3.495.700	3.004.700	699.140
Oxalate de potasse	3 500	2 500	3 150
Pyrolignite de fer	490 300	500.000	24 515
Pyrolignite de plomb	78 900	96.900	29.982
Pyrolignite de chaux	97.800	15.500	15.648
Silicates de soude ou de potasse	141.400	129.800	14.140
Sulfates d'alumine	7.400	4.200	666
Sulfates de cuivre	1.099.100	986.600	406 667
Sulfates de fer	625 200	822.400	25.008
Sulfates de magnésie calcinée	74.600	207.900	5.968
Sulfates de potasse	133.400	188.100	29.348
Sulfates de soude	7.577.900	1.483.500	378.895
Sulfates de zinc	22.400	20.800	2 912
Sulfate et autres sels de quinine	8.700	11.700	348.000
Hyposulfite de soude	5.300	7.300	1.643
Sulfure de mercure pulvérisé	400	4.700	2 256
Tartrates de soude, Lie de vin	429.500	512.000	94.490
Tartrates de soude, Tartre brut	1.515.100	2.295.300	2 045.385
Tartrates de soude, Cristaux de tartre	192.000	3.600	293.760
Tartrates de soude, Crème de tartre, Angleterre	732 100	1.005.600	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Autres pays	516.800	537.000	
Totaux	1.248.900	1.542.600	2 135.619
Tartrates de soude, Autres	500	1.900	1.350
Prussiate de potasse	160.300	107 300	211.596
Superphosphate de chaux	29 896.600	34.243.300	1.793.796
Engrais chimiques	49.627.600	38.087.100	4.962.760
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	538.300	829.600	258.384
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	170 200	97.100	292.744
Celluloïd brut	19.000	13.600	255.170
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	23.000	13 124	774.180
Produits chimiques non dénommés, autres	2.351.500	2.930.700	987.630

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES

ET DES COULEURS FRANÇAISES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Cochenille	130.900	107.600	392.700
Kermès animal	1,400	—	2.450
Indigo	203.100	148.100	1.591.965

Importation (Suite).

Marchandises et provenances		1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
—				
Carmins	communs	600	4.230	3.000
	fins	—	30	—
Vernis	à l'alcool	5.000	7.140	12.500
	à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	533.400	519.750	800 100
Encre	à dessiner en tablettes	500	1.560	5.000
	à écrire ou à imprimer	23.300	17 890	46.600
Noir	d'imprimeur en taille-douce	2.700	3.420	4.320
	d'Espagne et de fumée	533.700	495.650	176.121
	minéral naturel	64.700	59 440	9.058
Crayons	simples en pierres	43.000	37.010	38.700
	composés à gaine de bois	71.300	61 750	219 900
Mines pour crayons (noires et de couleur)		1.400	840	1.400
Charbons préparés pour éclairage électrique		18 800	30.520	37 600
Ocres broyées ou autrement préparées		310.500	325.040	18.6[illegible]0
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre		134.700	133.110	24.246
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes		11.600	14.790	11.832
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse		38 700	58.000	13.158
Talc pulvérisé		1.450.100	1.624.670	72.505
Couleurs	broyées à l'huile	33.400	42.220	27.054
	en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	89.700	26.370	60.099
Couleurs non dénommées	Kil.	46 300	46.500	463 000
	Fr.	233.600	164.980	233.600

IMPORTATION DES TEINTURES
ET TANNINS
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances		1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
—				
Garance en racine, moulue ou en paille		189.900	169.400	85.455
Curcuma	en racine	93.600	87.300	28.080
	en poudre	2.300	1.600	713
Quercitron		510.200	508.500	66.326
Lichens tinctoriaux		120.200	193.400	48.030
Écorces à tan, moulues ou non	Belgique	377.100	414.900	
	Algérie	3.476.300	3.397.600	
	Autres pays	307.600	249.000	
Totaux		4.161.000	4.061.500	395 295
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles	Italie	4.007.700	3.999.000	
	Autres pays	531.800	612.300	
Totaux		4.539.500	4.611.300	953.295
moulus	Italie	1.843.500	1.960 300	
	Autres pays	52.300	28.000	
Totaux		1.895.800	1.988.300	417.076
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	Turquie	1 291.600	1.141.600	
	Autres pays	1.152.700	750 200	
Totaux		2.444 300	4 891.800	3.055.375

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations		1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
—				
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu		37.300	22.900	55 577
Cachou en masse		99.500	64 900	46.765
Rocou préparé		68.300	79.100	46 444
Orseille préparée	humide en pâte	31.200	29.100	14.976
	sèche (cudbéard ou extrait)	20.000	11.900	30.400
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales	Garancine	7.500	28.200	9 525
	Autres. Allemagne	3 397.100	2.875 800	
	Autres. Belgique	1.572 700	1.012.800	
	Autres. Angleterre	816.800	1.246.000	
	Autres. États-Unis	312.700	548.100	
	Autres. Autres pays	1.862.300	2.212.400	
Totaux		7.961.600	7.895.100	7.404.288
Teintures dérivées du goudron de houille	Alizarine artificielle	3 900	3 200	5.616
	Acide picrique	1.000	200	2.200
	Autres	333.500	310.400	1.247.290
Outremer		373.700	412.700	340.067
Bleu de Prusse		25.100	27 900	53.212
Carmins	communs	2.700	3.300	10.800
	fins	1 700	2.800	54.400
Vernis	à l'alcool	53.700	52.100	131.565
	à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	423 300	416.700	414.834
Encre à écrire ou à imprimer		779.100	708.300	1 246.560
Noir	d'ivoire	500	300	405
	d'imprimeur en taille-douce	—	—	—
	de fumée	63.300	45.800	20.889
	minéral	59.900	32.700	8.386
Crayons composés à gaine de bois		21.000	13.600	56.700
Charbons préparés pour l'éclairage électrique		217.400	213.100	391.320
Ocres broyés ou autrement préparés		10.910.900	9.680.600	654.654
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes		10.500	17.400	10 710
Verts de montagne, de Brunswick et similaires		10.800	17.000	3 672
Talc pulvérisé		2.545.100	3.069.400	152.706
Couleurs fines pour tableaux		2.800	2.100	21.000
Couleurs	broyées à l'huile	1.041.600	1.267.000	843.696
	en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	159 600	112 300	106.932
	non dénommées	156.700	218 300	288.328

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES
ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations		1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
—				
Garance en racine moulues ou en paille		13.900	20.100	7 506
Curcuma	en racine	3.900	11 400	1.170
	en poudre	500	5.200	155
Quercitron		—	2.000	—
Lichens tinctoriaux		3.700	18.800	1.480
Écorces à tan, moulues ou non	Belgique	7.054.700	4.343.200	
	Allemagne	16.579.300	15.741.000	
	Suisse	3.358.800	3 832.000	
	Autres pays	845 000	1.231.400	
Totaux		37.837.800	24.147.600	2.922.969

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs
Libidibi et autres gousses tinctoriales	30.300	170.000	4 242
Safran. Espagne	26.300	9.700	
Safran. Autres pays	1.000	1.000	
Totaux	27.300	10.700	1.638.000
Autres teintures et tanins	191.400	117.100	26.796

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES

RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Huiles fixes pures, d'olive. Espagne	9 077.600	1.297.800	
Italie	2.642.200	4.634.300	
Algérie	1.221 200	758.300	
Tunisie	2.434.600	6 678.100	
Autres pays	600.400	2.567.100	
Totaux	15.976.000	15.935.600	8.599.300
de palme. Côte oc. d'Af	176.600	1 439.600	
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	2.261.500	1.531 300	
Autres pays	1 942.600	3.336 600	
Totaux	4.380.700	6.307.500	1.577.052
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	682.100	92.000	313.766
de ricin et de pulghère	5.200	11.200	2.288
de lin	87.900	75.700	29.886
de ravison	1.100	—	693
de coton	36 984.000	32.625.900	15.533.280
de sésame	6.900	3.200	3.174
d'arachides	6 700	8.600	2.948
de colza	10.100	9.000	4.848
de moutarde	—	—	—
d'œillette	800	1.000	664
de pavot	—	—	—
de navette	10 300	8.700	6.961
autres	38.900	11.000	21.784
Huiles fixes aromatisées	200	300	2.100
Huiles volatiles et essences, de rose	1.235	732	1.049.750
de géranium rosat	1.488	2.600	52.080
toutes autres	174.500	196.400	6.107.500
Cire végétale de carnauba, de de myrica et autres	149.400	139.700	149.400
Gommes pures, d'Europe	10.000	14.400	7.000
exotiques	3.128.100	2 892.000	3 566.034
Gemmes et résines brutes, colaphanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	239.700	250.200	19.176
Goudron végétal	857.600	1.008.600	111.488
Huile de résine	23.200	16.000	3.712
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin, Scammonée	3.800	1.600	140.448
Autres	1.248.200	1 469.000	2.808.450
Essences de térébenthine	50.600	24.700	23.782
Baumes. Benjoin	17.300	21.000	48.786
de copahu	3.200	5.300	13.376
autres	27 500	13.100	176.000
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	315 800	444.500	593.704
Camphre raffiné	10.000	24.400	27.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	2.347.300	2.609.300	14.459.368

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Sumac, fustet et épine vinette. Écorces, feuilles et brindilles	69.700	58.200	9 758
moulus	109.700	55.700	9.873
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	31.400	76.200	39 250
Libidibi et autres gousses tinctoriales	45.000	69.300	6.300
Safran	18.000	6.900	1.620 000
Autres teintures et tanins	64 400	107.100	9.016

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES

GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Huiles fixes, d'olive	2 591.300	2.641.200	1.658 432
de palme	118.700	162.900	48.667
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	3.014.100	5.651.500	1.476.909
de lin	895.000	814.000	304.300
de coton	1.480.000	632.300	561.200
de sésame	7.110.600	5.373.100	3.341.982
d'arachides	1.605.000	2.715.600	674.100
de colza	3.020.600	4 830.600	1.117.622
d'œillette	721.400	721.900	418 412
de ricin et de pulghère	3.885.800	3.704.300	2.098.332
de pavot	229.300	145.300	112.357
de ravison	38.800	603.900	20.564
autres	624.300	1 237 000	268.449
Huiles fixes aromatisées	12.700	6.900	115.062
Huiles volatiles ou essences, de rose	1.100	900	467.500
de géranium-rosat	16.100	13 200	450.800
autres	206.900	291.800	5.793 200
Cire végétale de carnauba, de mytica et autres	4.000	11.300	4.000
Gommes pures, d'Europe	19.600	11.000	13.720
exotiques, Angleterre	485.700	359.000	
Autres pays	1.210.300	1.070.600	
Totaux	1.696.000	1.429 600	1.933.440
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	5.555.200	8 838 400	444.416
Goudrons	228.000	304 700	36.480
Huile de résine	333.600	551 900	46.704
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin, Scammonée	—	—	—
autres	223.700	220 100	503.325
Essence de térébenthine	401.700	663.300	160.680
Baumes Benjoin	12.500	12.400	35.250
de copahu	700	—	2.926
autres	2.400	4.500	15.360

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Glu	500	700	635
Manne	9.900	15.100	23.760
Aloès	18.100	22 800	8.688
Opium	4 000	2.700	88.000
Jus de réglisse	225.200	223 900	245.468
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux désséchés	500	—	1.200
Racines — Guimauve et althéa	300	200	285
Réglisse	1.038.000	1 141.400	427.200
autres	482.700	536.800	1 689.450
Herbes, fleurs et feuilles	577.500	640.700	1.039.500
Écorces — de citron, d'orange et de leurs variétés	47.200	95.400	47.200
de quinquina	560 000	462.100	1.052.800
autres	13.500	38 300	13 500
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	19.500	7.900	14.625
Fruits. — Baies d'airelles et de sureau	5.700	2.100	2.280
Casse et tamarins	16.500	46.400	9.075
autres	480.800	615.600	1.298.160

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs
Pyrites (sulfures de fer) Qm.	330.069	401.198	792.166
Soufre. — non épuré (minerai compris) Qm.	731.211	816.817	6.946.505
épuré, en canons »	3.305	3.594	39 650
sublimé »	8.258	9.424	136.257
Houille crue. Quint. mét. — Angleterre »	21.631.600	22.609.800	
Belgique »	14 249.500	15.533.100	
Allemagne »	3.303.400	3.014.100	
Autres pays »	32.000	23.800	
Totaux Qm.	39.216.500	41.180 800	68 236.710
Houille carbonisée (coke). — Belgique »	3.145.500	3.068.000	
Allemagne »	3.575.600	4.486 800	
Autres pays »	120.700	86.500	
Totaux Qm.	6.841.800	7.641.300	15.257.214
Graphite et plombagine »	12.309	13.500	307.725
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.	1.200.568	1.086.071	4.201.988
Bitumes »	103.803	141.955	726 621
Cire minérale ou ozokérite. — brute Kil.	113.700	329.600	102 330
raffinée »	222.000		300.510
Jais »	5.000	900	35 000
Succin »	3.900	15.600	195.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. — Quantit. imposées au poids — Russie Qm.	83	8	
États-Unis	1.121.844	1.004.766	
Autres pays	375	193	
Totaux Kil.	1.122 302	1.004.967	10.100.718
Quantit. imposées au volume.	237.350	196.452	
Russie Hect.	198.187	164.037	
États-Unis	189.049	164.247	
Autres pays	151.239	131.398	
	—	1	
	—	1	
Totaux Hect.	426.399	360.700	3.144.838
Totaux Qm.	349.426	295.436	
Huiles ffinées et essences de pétrole et de schiste — Quantités imposées au poids Qm.	40	1	560
Quantit. imposées au volume. — Russie Hect.	7.913	423	
États-Unis	96.078	62.985	
Autres pays	8.625	34.129	
Totaux	112.616	97.537	1.263.515

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Camphre brut	2.000	3.200	3.760
Camphre raffiné	6.800	18.100	18.768
Caoutchouc et gutta-percha	1.271.700	1.022 600	7.833.672
Glu	1.700	700	2.159
Manne	1.300	800	3.120
Aloès	900	1.000	432
Opium	300	400	5.280
Jus de réglisse	159 400	174 600	173.746
Racines — Guimauve et althæa	6 000	3.100	5 700
Réglisse	240.200	181.800	96.080
autres	447.300	295.900	1.565.550
Herbes, feuilles et fleurs	410.610	435.700	739.080
Écorces. — de citron, d'oranges et leurs variétés	29 200	34.100	29 200
de quinquina	41.500	29 200	78.020
autres	5.200	7.700	5 200
Lichens	68 800	58.300	51.600
Fruits — Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	200	4.800	80
Casse de tamarin	60.400	17.800	33.220
autres	304.100	239.800	821 070

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES

HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC.

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.	311.876	340 332	748.502
Soufre. — non épuré, minerai compris. Qm.	57.957	84.536	579.570
épuré, en canons ou autrement. Qm.	19.147	15.317	264.229
sublimé, fleur de soufre Qm.	55.934	46 515	967.653
Houille (Quint. métr.) crue. — Belgique Qm.	2 943.500	2.423.900	
Italie »	179.100	80 600	
Suisse »	981.900	974 700	
Turquie »	100	6.800	
Égypte »	—	2.000	
Algérie »	30.300	19.000	
Autres pays »	740.400	486.200	
Provisions de bord — Navires étrang. »	478 000	317.000	
Provisions de bord — Navires franç. »	1.091.400	850.100	
Totaux Qm.	6.444 700	5 160.300	11.922.695
carbonisée (coke) »	320.800	265.300	715.384
(Cendres de) »	16.600	14.000	8.300
Graphite ou plombagine »	1.343	1.640	33.575
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille Qm.	133.442	121.949	467.047
Bitumes »	121.493	137.302	850.451
Huiles de pétrole et de schiste — brutes (Qm.) — Provisions de bord — Navires français	13	8	
Navires étrangers	4	3	
Autres destinat.	213	98	
Totaux	230	109	1.610
raffinées et essences (Hect.) — Provisions de bord — Navires français	600	200	
Navires étrangers	500	—	
Autres destinat.	21.100	22.700	
Totaux	22.200	22.900	239.760

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1987. kilog.	1898. francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Russie. Qm	134.120	132.453	
Aut. pays.	84.378	106.807	
Totaux	218.498	239.260	2 679.972
Paraffine	8.820	4.831	529.200
Vaseline	291	167	18.915
Or et platine. Minerai. Kil.	2.400	14.200	71.280
battus en feuilles. Gr.	302.900	223 300	909.280
tirés ou laminés. Gr.	280.300	552.800	840.900
filé. Gr.	51.700	65.400	25.850
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc. Gr.	111.400	976.300	222.800
Argent Minerai. Kil.	745.200	1.893.200	298.080
battu, tiré, laminé ou filé. Gr.	572.600	603.700	58.405
Cendres d'orfèvres. Kil.	242.800	222.500	485 600
Aluminium. Kil.	2 700	5.000	9.450
Fer minerai. Qm.	10.434 688	10.720.710	9.391.219
Cuivre minerai. Qm.	42.003	54 116	4.200 300
Plomb minerai. Qm.	88 793	36 049	1.420.688
Etain minerai. Qm.	1.796	1.055	71.840
Zinc minerai. Qm.	211.402	253.497	3.382.432
Nickel minerai. Qm.	99.678	101.690	3.488.730
Cobalt minerai. Qm.	5,165	7.172	1.033.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises. Guadeloupe.	9.201.400	12.606.000	
Martinique.	11.232.400	11.304.200	
Réunion.	18.788.000	22.392.700	
Mayotte.	1.762.600	1.662.600	
Nossi-Bé.	67.400	107.300	
Autres poss.	75.500	60.600	
Totaux	41.127.300	48.133.400	10 693.098
étrangers de canne. Égypte	855.900	34.700	
Indes holla.	2 900	1 547.900	
Autres pays.	138.200	6.500	
Totaux	997.000	1 589.100	259.220
Étrangers de betterave.	200	—	52
Vergeoises	142 400	4.800	44.144
Sucres raffinés. candis	32.300	35.300	14.535
autres	11.900	12.300	3.808
Mélasses. pour la distillation. Belgique.	243.100	246.700	
Allemagne.	505.100	12.925.600	
Autres pays.	1.733.500	3.711.900	
Totaux	2.481.700	16.884.200	148.902
Autres	46.400	11 500	20.800

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Engrais Guano. Pérou.	—	823.000	
Autres pays.	1.058.900	395.700	
Totaux	1.058.900	1.218.700	211.780
autres (non compris les superphosphates de chaux)	30.045 900	21.267 100	2.403.672

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Huiles lourdes. (Qm.) Provisions de bord. Navires français	1.918	1.517	
Navires étrangers	118	102	
Autres destination	7 616	7.203	
Totaux	9.652	8.822	106.172
Paraffine Q. m.	1.770	137	10.620
Vaseline. Q. m.	110	129	7.150
Or et platine. battus en feuilles. Hect.	4.417	3.680	1.413.440
tirés ou laminés. Hect.	5.045	3.228	1.513 500
filés. Hect.	239	163	11.950
Platine brut, en masse, lingots, etc. Hect.	8.638	3.222	1.727.600
Argent battu, tiré, laminé ou filé. Hect.	11.872	29.114	121.094
Cendres d'orfèvre. Kil.	70 900	41 300	141.800
Aluminium. Kil.	79.000	134 100	276.500
Fer minerai. Q. m.	116 971	146 780	701.823
Cuivre minerai. Q. m.	10 688	10.341	1.068.800
Plomb minerai. Q. m.	71.887	52.270	1.150 192
Étain minerei. Q. m.	445	67	1.780
Zinc minerai. Q. m.	271.041	354.184	4.396.656
Nickel minerai. Q. m.	174	1,809	6.090
Cebalt minerai. Q. m.	146	110	29.200

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL).

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kileg.	1698. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises	5.955 000	5.152.000	1.548.300
de l'étranger	—	—	—
indigènes. Angleterre.	85.267.400	92.593.800	
Autres pays.	4 274 300	53.387.200	
Totaux.	89.541.700	145.981.000	23 280.842
Sucres raffinés. candi.	164.700	80.600	72.468
en pains ou agglomérés. Angleterre.	25.215.200	21.718.600	
Belgique.	48.400	40.000	
Russie	—	4,400	
Suède.	—	—	
Italie	67.100	34.900	
Suisse	6 296.700	4.472.100	
Grèce	200	400	
Turquie	3.807.000	3.853.800	
Égypte	25.400	3 300	
Maroc	4.052.800	3.694.600	
Uruguay	34 700	161.500	
Rép. Argent	914.600	1.877.300	
Chili	18.900	318 400	
Algérie	6.132.900	5 566 000	
Tunisie	911.400	693.200	
Autres pays	5.562 200	6.195.000	
Totaux.	53 087.500	48.633.500	16.988.000
raffiné, autre	7.357.600	8.008.500	2.207 280
vergeoises	2.844 200	3.109.600	824 818

EXPORTATION FRANÇAISE DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Engrais. Guano	203.200	1.241.400	40.640
Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
Autres y compris les résidus de noir animal	11.786.600	11.935.200	942 928

Importation (Suite)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Os calcinés à blanc	1.681.300	238 600	235.821
Noir d'os (noir animal)	1.153.300	672.200	288.325
Oreillons	4.628.100	4.411.400	925.620
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	3.383.100	3.315.700	2.706.480

IMPORTATION DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Éponges brutes	166.000	139.800	2.822.000
Éponges préparées	6.900	8.200	310.500
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués) gr.	921.400	923.300	1.612.450
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	8.200	9 300	229.600
Autres substances	5.700	7.800	13.680

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Os calcinés à blanc	16.500	3.600	2.805
Noir d'os (noir animal)	528.800	291.500	132.200
Oreillons	908 800	616.700	181.760
Autres produits et dépouilles d'animaux	165.900	120.000	132.720

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. Kilog.	1898. francs
Éponges brutes	18.100	22.800	276.930
Éponges préparées	6.900	8.600	279.450
Musc	21.000	43.300	36.750
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	—	400	—
Autres substances	10.800	21.200	25.920

BIBLIOGRAPHIE

Laboratoire central de santé militaire de Madrid.

Nous avons lu avec beaucoup d'intérêt le Mémoire que l'ingénieur M. Cano y de Leon et MM. les pharmaciens Ubeda Correal et Vives Noguer ont publié sur le Laboratoire central de santé militaire de Madrid. Il nous est agréable de constater que, malgré des difficultés sans nombre et avec le peu de ressources dont ils disposaient, ils ont su mener à bonne fin une entreprise semblable, grâce à leur fermeté, à leur savoir et à l'esprit d'économie qui les animait.

On y prépare non seulement les médicaments pour l'armée d'Espagne et ses colonies, mais on fait encore les analyses de denrées falsifiées, de la composition des eaux, des échantillons de terrains apportés au laboratoire, de l'air des chambrées des casernes; des tissus qui composent les vêtements militaires, et même de l'urine et des liquides pathologiques, ainsi que des examens chimico-légaux.

Il y a de plus des laboratoires spéciaux pour les études de bactériologie, microscopie, photographie microscopique et spectroscopie. A l'aide de cette organisation, ce laboratoire a rendu à l'armée, ainsi qu'à la marine, aux prisons et aux tribunaux, les plus grands services, car il fait des produits chimiques purs et du plus bel aspect en évitant les moindres pertes.

Il a préparé en 1882 (sa première année) 40 tonnes de médicaments, et en 1897 il atteignait le beau chiffre de 620 tonnes pour la péninsule et ses colonies.

Les économies générales pour le trésor montèrent à 20003094 pesetas et la seule île de Cuba économisa 5766792 pesetas en trois années. Lors de l'épidémie de choléra de Toulon et Marseille, les directeurs du Laboratoire, non satisfaits de leurs travaux absorbants, indiquèrent aux autorités compétentes une série de mesures préventives pour l'armée, et, avec l'emploi judicieux des antiseptiques dans les centres d'agglomération militaire, cette maladie eut des effets insignifiants.

Un des chapitres les plus intéressants du mémoire dont il est question, est celui qui traite des médicaments fournis aux familles des militaires à des prix extraordinaires de bon marché.

Le regretté général Salamanca, voyant que la nation ne pouvait pas augmenter la solde des officiers, s'attacha à diminuer indirectement les dépenses des modestes foyers de ceux qui sacrifient leur vie pour la défense de la patrie. Le soulagement ne se fit pas longtemps attendre dans ces familles dignes de tout intérêt. Elles économisèrent en douze années la somme de 8729080 pesetas. La seule garnison de Madrid compte pour plus de cinq millions.

Le livre contient trente planches photographiques qui donnent une idée exacte de l'établissement, et dix-sept tableaux de statistique, qui fournissent des explications détaillées sur les produits fabriqués, par année, avec leur prix et leur destination.

Les laboratoires d'analyse, d'antisepsie appellent l'attention par leur parfaite organisation.

Les pièces pour les analyses sont très aérées et munies de ventilateurs spéciaux comme ceux des laboratoires de Boon.

Les tables et instruments sont disposés à la façon des laboratoires les plus modernes.

Tous les appareils sont des plus perfectionnés et et des plus économiques, et on y lit beaucoup de noms d'inventeurs français.

La pièce où sont placées les balances est bâtie sur une voûte de briques. Elle est isolée, hermétiquement fermée, pour protéger les appareils contre toutes sortes de vibrations, même de la chaleur irradiée de la personne qui opère.

Comme nous l'avons dit plus haut, les analyses sont multiples, et la disposition est telle qu'on peut faire toutes les recherches désirables.

La section d'antisepsie a été installée par le directeur d'après les derniers perfectionnements, et, bien que ne datant que de quelques mois, elle a déjà donné des résultats surprenants.

La galerie des machines a été faite avec les appareils les plus modernes, d'un fonctionnement facile, rapide et économique, en écartant ceux qui sont inutiles ou encombrants.

En un mot, cet établissement compte parmi les mieux organisés et c'est l'un des plus parfaits dans son genre en Europe. Il peut produire quatre fois plus qu'il ne le fait actuellement, et passer insensiblement de l'état de paix à l'état de guerre, en augmentant seulement le nombre d'heures de travail, tout cela avec un personnel très restreint ; ce qui est arrivé déjà lors de la guerre de Cuba et des Philippines.

Dr Castro Soffia.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Le Comité de l'Association des anciens élèves de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. SEYEWETZ, Président de l'Association.**

Faculté des sciences de Lyon.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an. France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Sur la formation de l'acide urique dans l'organisme humain et ses rapports avec la goutte ; par le Dr Schmoll.

Pathologie externe :

Achillotomie plastique dans le pied bot équin paralytique ; par le Prof. C. Bayer. — Contractures des muscles et des tendons ; par C. Bayer. — Nouveau procédé d'échinocoquotomie dans les kystes hydatiques du foie et des autres viscères abdominaux ; par le Prof. Bobroff.

Ophtalmologie :

Deux cas d'ophtalmologie ; par F. Storelli. — Th. Schrœder : Introduction d'une cornée artificielle dans l'opacité généralisée de la cornée.

Thérapeutique :

Sérothérapie dans l'endocardite maligne ; par E. Moritz.

Varia :

La nouvelle loi sur le corps médical espagnol ; par le Dr Castro-Soffia.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 146
Sur la signification physiologique du sel de cuisine ; par M. Léon Frédéricq 147
Société industrielle de Mulhouse. — Programme des prix à décerner en 1899 147
Arts chimiques. — Travaux théoriques . 147
Mordants 148
Couleurs 148
Fixation des couleurs 149
Aréométrie 149
Drogues 149
Blanchiment 150
L'industrie du corail à Naples 151
Les fromages italiens 151
L'industrie cotonière aux Etats-Unis . . 151
Sel de Glauber dans la mer Caspienne . 151
Tableau du mouvement du commerce brassicole belge en 1896 152
Bières en cercles 152
Bières en bouteilles 152
Orge et Escourgeon 152
Malt 152
Houblon 152
Levure et Levain 152
L'industrie de l'opium en Amérique . . 153
La conservation artificielle des produits alimentaires 153
Cire blanche d'insectes 154
Encres anciennes et modernes 154
La production minière de l'Espagne en 1897 165
Cuivre 155
Pyrites de fer 155
Plomb et Argent 155
Minerais de manganèse 156
Mercure 156
Zinc 156
Antimoine 156
La production minière des Etats-Unis . 156
Bibliographie 156
Recherches sur le nickel et ses alliages ; par Ch.-Ed. Guillaume 156
Petites nouvelles 158
Lettre adressée à la Chambre de commerce de Rouen et communiquée à la Société indnstrielle de Rouen 158
Annonces 157-160

SUR LA

SIGNIFICATION PHYSIOLOGIQUE

DU SEL DE CUISINE

Par **M. Léon Frédéricq**.

(*Bulletin de l'Académie des sciences de Belgique*, n° 6, 1898).

Les physiologistes ne sont pas d'accord sur la signification physiologique du sel de cuisine. Bunge [1] a fait remarquer que le chlorure de sodium est particulièrement recherché par les peuples dont la nourriture est tirée du règne végétal. Le chlorure de sodium qu'ils ajoutent à leurs aliments serait destiné à combattre l'influence nuisible exercée par les sels de potassium, qui prédominent dans les végétaux. Sans cette addition, les sels de potassium contenus dans les aliments végétaux tendraient à se substituer dans notre corps aux sels de sodium du sang et des tissus.

D'autres physiologistes admettent, au contraire, que le sel de cuisine a simplement pour fonction de relever le goût de nos aliments, comme le font les autres condiments, poivre, piment, etc., et que cette action, purement gustative, pourrait à la rigueur être remplie par des sels d'autres métaux (Lapicque).

Le musée colonial de Tervrieren possède un certain nombre d'échantillons de sel de cuisine provenant de l'Etat Indépendant du Congo. Les indigènes fabriquent ce sel par incinération de végétaux aquatiques, ainsi que me l'apprend M. Emile Coart, secrétaire du Musée colonial.

Les cendres sont lavées à l'eau ; la solution, après filtration grossière, est évaporée et laisse comme résidu un sel d'un blanc grisâtre, renfermant encore beaucoup de particules charbonneuses.

Ce sel est mis dans le commerce sous forme de petits lingots ou pains semi-cylindriques (de 25 à 30 centimètres de long sur 8 centimètres de large et 3 à 4 centimètres d'épaisseur), pour ainsi dire moulés sur le fond du vase dans lequel s'est faite l'évaporation.

Grâce à l'obligeance de M. le Commandant Libbrechts, secrétaire général du Département de l'Intérieur de l'Etat Indépendant du Congo [2], j'ai eu l'occasion d'examiner un de ces pains et j'ai reconnu qu'il était presque entièrement composé de sels de potassium, principalement à l'état de chlorure et de sulfate. La composition n'est pas la même dans toute la masse. Le dessous, convexe, est plus riche en chlorure et plus pauvre, en sulfate que la partie plane supérieure. Voici les chiffres de l'analyse de la partie soluble dans l'eau :

	Portion de la surface supérieure du lingot	Portion de la surface inférieure convexe dn lingot
K	47,117	51,48
Cl	32,754	42,76
SO^4	16,633	4,90
Na, CO^3, etc. . . .	3,496	0,86
Total	100,000	100,00

Le potassium fut dosé à l'état de chloro-platinate ; SO^4, à l'état de Ba SO^4 ; Cl, volumétriquement, par la liqueur au $AgAzO^3$; Na,CO^2, etc., par différence.

La présence de Na fut constatée au spectroscope ; celle de CO^2 par l'effervescence produite par les acides.

Le sel colorait en violet la flamme d'un brûleur de Bunsen. Le fait que le potassium peut remplacer le sodium dans le sel de cuisine semble indiquer que cette substance est surtout destinée à relever le goût de nos aliments et n'a pas la signification que lui a attribuée Bunge. C'est la conclusion à laquelle est ar-arrivé L. Lapicque [1], d'après les résultats d'analyses d'échantillons de sel de cuisine d'origine végétale, recueillis soit dans le Congo français, soit entre le Congo français et le lac Tchad, conclusion à laquelle je me rallie complètement.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Programme des prix à décerner en 1899.

ARTS CHIMIQUES. — TRAVAUX THÉORIQUES

Théorie de la fabrication des rouges à l'alizarine. — Médaille d'argent pour un mémoire sur la théorie et la fabrication des rouges à l'alizarine par le procédé rapide *basé sur l'emploi des corps gras modifiés et rendus solubles.*

Synthèse de la cochenille. — Médaille d'honneur pour la production par synthèse des matières colorantes de la cochenille.

Carmin de cochenille. — Médaille d'honneur pour un travail théorique et pratique sur le carmin de cochenille.

On devra indiquer d'où provient l'infériorité des produits obtenus par les procédés décrits dans les traités de chimie, relativement à ceux que livre le commerce, et dire pour quelle cause la totalité de la matière colorante n'est pas transformée ou ne serait pas transformable en carmin.

Il s'agit donc de donner un procédé de préparation

(1) BUNGE. — *Lehrbuch der physiologischen und pathologischen chemie, Leipzig*, 1887, pp. 106 et suiv. Voir aussi : *Zeitschr. f. Biol.*, 1873, t. IX, p. 104, et t. X, 1874, pp. 110 et 295.

(2) Je suis heureux de pouvoir présenter ici tous mes remerciements à M. le Commandant Libbrechts.

(1) Voir J. DYBOWSKI et DEMOUSSY. — *Sur la composition des sels employés comme condiment par les populations voisines de l'Oubangui* (« C. R. Acad. Sciences », vol. CXVI, pp. 398-400, 1893). — LOUIS LAPICQUE. — *Sur l'explication physiologique du sel comme condiment* (« C. R. Soc. Biologie », 30 mai 1896, pp. 532, 535).

dont les produits puissent rivaliser, quant aux prix et à la vivacité de la nuance, avec les meilleures marques du commerce ; puis d'expliquer théoriquement l'extraction partielle du colorant, ainsi que l'action réciproque des agents employés.

Matière colorante du coton. — Médaille d'honneur pour une étude sur la matière colorante du coton, son isolement et son identité ou sa non-identité avec la matière qui fonctionne comme mordant dans les tissus de coton écrus ou insuffisamment blanchis.

Composition des noirs d'aniline. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur la différence de composition entre les noirs d'aniline verdissables et inverdissables.

Transformation du coton en oxycellulose. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications physiques et chimiques que subit la fibre du coton par sa transformation en oxycellulose. — Expliquer la détérioration produite par un passage alcalin ou par l'eau bouillante sur la fibre oxydée. Cette étude aurait pour but de jeter un jour nouveau sur une question ayant pour point de départ les observations de M. Jeanmaire (*Bulletin de la Soc. Ind., tome XLIII, page 350*).

Action du chlore sur la laine. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications chimiques qu'éprouve la laine sous l'influence des hypochlorites et, en général, du chlore et de ses composés oxygénés.

Constitution des matières colorantes. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, suivant le mérite des travaux envoyés, pour des mémoires traitant de la constitution d'une des matières colorantes employées dans l'industrie des toiles peintes et non encore complètement étudiées.

Synthèse d'un colorant naturel. — Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie.

Formation d'un produit organique. — Médaille d'honneur pour la théorie de la formation naturelle d'une substance quelconque du règne organique et sa reproduction par synthèse.

Mordants

Nouveau mordant ou colorant. — Médaille d'argent pour l'application comme mordant ou comme colorant de quelque métal non usuellement employé ou d'une modification nouvelle d'un des composés connus et employés dans l'industrie. Le composé devra être solide et l'application pratique.

Teinture ou mordançage par sels métalliques. — Médaille d'argent pour un travail sur la question suivante :

« Quelles sont les dissolutions métalliques qui abandonnent par immersion leur base aux fibres textiles et quelles sont les conditions dans lesquelles ces teintures ou mordançages s'effectuent le mieux ? »

Etude sur les mordants de fer. — Médaille d'honneur pour une étude sur les mordants de fer et le rôle qu'ils jouent dans la teinture suivant l'état d'oxydation et d'hydratation dans lequel ils se trouvent.

On sait que l'alizarine teint en violet roussâtre l'oxyde ferrique et l'on suppose que le mordant qui se prête le mieux à la teinture en violet est un oxyde ferroso-ferrique. D'autre part, Persoz a obtenu un très beau violet au moyen d'un mordant ferrique. Il s'agirait de déterminer :

1° Si le mordant généralement employé (pyrolignite de fer) donne lieu, effectivement, à un dépôt d'oxyde ferroso-ferrique sur la fibre ;

2° Dans quelles conditions l'oxyde ferrique est susceptible de donner un violet normal.

Couleurs

Noir d'aniline solide. — Médaille d'argent pour un noir d'aniline, ou un autre de même solidité, n'affaiblissant pas le tissu et supportant le contact de toutes les autres couleurs, notamment celles à l'albumine, sans nuire aux nuances, auxquelles on l'associera.

Le noir d'aniline a l'inconvénient d'être détruit par le contact de bien des couleurs, notamment par les couleurs à l'albumine, ou bien, s'il n'est pas détruit, le contact manque de netteté, ce qui nuit à l'apparence de la marchandise. Le noir d'aniline a aussi quelquefois une influence désastreuse sur certaines couleurs pendant le vaporisage. Ce sont tous ces inconvénients qu'il s'agit de surmonter. Le nouveau noir pourra avoir n'importe quelle composition, pourvu qu'il présente les qualités de solidité et d'intensité nécessaires, et qu'il puisse s'associer surtout aux couleurs à l'extrait de garance ou à l'alizarine artificielle, ainsi qu'aux couleurs à l'albumine.

Noir soluble et solide. — Médaille d'honneur pour un noir soluble dans un véhicule quelconque, pouvant servir en teinture, et résistant à l'action de la lumière et du savon autant que le noir d'aniline.

Gris solide. — Médaille d'honneur pour l'introduction dans le commerce d'un gris, matière colorante unique, susceptible de teindre l'alumine, l'oxyde de fer, de chrome, de nickel, ou tout autre mordant métallique d'un prix abordable. — Ce gris devra résister à un passage d'une heure dans un bain de savon de Marseille à 5 grammes par litre. — Sa résistance à la lumière offrira la même solidité au soleil que les couleurs d'alizarine. Son emploi en teinture devra permettre d'obtenir des blancs purs, en ayant recours soit au chlorage, soit au savonnage, soit à l'une et l'autre de ces opérations.

Bleu pour l'azurage des laines. — Médaille d'argent pour un bleu revenant à un prix qui en permette l'emploi, qui puisse servir à l'azurage des laines et résister à l'action du vaporisage et de la lumière.

Les bleus dérivés de l'indigo et additionnés d'une certaine quantité d'extrait de cochenille ammoniacale sont ceux généralement employés, mais ils donnent un bleu qui manque de fraîcheur.

Le bleu d'aniline conviendrait beaucoup sans sa grande fugacité à la lumière.

L'outremer a l'inconvénient d'être en partie dé-

truit par l'acide sulfureux qui accompagne généralement la laine. Cette altération a surtout lieu pendant le vaporisage.

Enfin, le bleu de cobalt pourrait être employé avantageusement dans certains cas, si on parvenait à le livrer plus divisé et surtout moins dense que celui qu'on trouve dans le commerce.

Bleu analogue au bleu d'outremer. — Médaille d'honneur pour un bleu analogue au bleu d'outremer comme nuance et solidité, fixé sur tissus de coton par un procédé chimique, sans l'aide de l'albumine ou d'un autre épaississant produisant l'adhérence par coagulation.

Le procédé de fabrication de ce bleu sur tissus devra être assez pratique et bon marché pour permettre son emploi en industrie.

Jaune franc solide. — Médaille d'argent pour un jaune franc, se fixant à la manière de l'alizarine et possédant une solidité équivalente à celle de cette matière colorante.

Laque rouge. — Médaille d'honneur pour un rouge au tannin aussi vif que le rouge d'alizarine, composé d'une matière unique et susceptible d'acquérir, par un passage en émétique, une solidité au savon. — La laque ainsi formée devra offrir à même hauteur de ton une résistance à la lumière au moins égale à celle du bleu indigo cuvé.

Rouge ou rose à l'or. — Médaille d'honneur pour un rouge ou un rose à l'or développé sur fibre textile. Les connaissances nouvelles dues à MM. Debray et Max Muller sur le pourpre de Cassius permettent de poser ce problème.

Pourpre bon teint. — Médaille d'honneur pour un pourpre bon teint donnant sur coton, soit au tannin, soit sur mordant, la nuance de la fuchsine appliquée sur laine.

Succédané du campêche. — Médaille d'argent pour l'introduction dans le commerce d'une matière colorante pouvant remplacer le campêche dans ses différentes applications, et offrant sur celui-ci un avantage sérieux comme stabilité et solidité.

Le campêche à l'état d'extrait est souvent ajouté à des couleurs-vapeur pour en modifier les teintes. Son peu de stabilité donne lieu à de graves inconvénients lors de l'emploi de couleurs de cette nature.

Réserve sous couleurs vaporisées. — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vaporisées, spécialement applicable à la laine et se détachant par simple lavage à l'eau, autre que le sel d'étain, l'hydrosulfite, les sulfites et le bisulfite.

Fixation des couleurs

Fixation des couleurs d'aniline. — Médaille d'argent pour une nouvelle méthode de fixation des couleurs d'aniline et qui permettrait de les obtenir à la fois aussi solides que par le procédé au tannin-émétique, et aussi résistantes à la lumière qu'elles le sont après le passage en sulfate de cuivre.

Colorants immédiats. — Médaille de bronze pour un moyen de faire résister les colorants immédiats au savon bouillant, ainsi qu'à l'action prolongée de l'eau.

Impression de poudres métalliques. — Médaille d'argent pour l'impression au rouleau de poudres métalliques susceptibles de donner, avec ou sans cylindrage, l'éclat de l'or ou de l'argent, et de résister aux opérations de nettoyage des couleurs-vapeur imprimées en même temps que ces poudres.

Aréométrie

Table des dissolutions salines. — Médaille d'honneur pour un manuel indiquant à la fois, dans deux colonnes, les degrés Baumé et les degrés au densimètre Gay-Lussac, à la température de 15°, du plus grand nombre possible de dissolutions salines, ainsi que la teneur en sel pur correspondant à chaque graduation. L'échelle devra, pour chaque sel, partir de son point de saturation et marcher de 5 en 5°, au plus. Dans le cas de dissociation indiquer à partir de quel état de dilution le phénomène se produit (par exemple pour le sel d'étain).

Drogues

Synthèse d'une gomme. — Médaille d'honneur pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal et son introduction dans le commerce à un prix qui en permette l'usage.

Succédané de l'albumine des œufs. — Médaille d'honneur et une somme de 1000 francs pour une substance pouvant remplacer, dans l'industrie des toiles peintes, l'albumine sèche des œufs, et présentant une économie notable sur le prix de l'albumine.

Les matières colorées en poudre fines ou en pâte, telles que l'outremer ou les laques fixées au moyen de l'albumine sur les différents tissus, ont plus ou moins d'adhérence sur ces tissus, suivant le plus ou moins d'albumine sèche employée. Il faut donc que la substance devant remplacer l'albumine produise des couleurs au moins aussi solides que le fait l'albumine dans les meilleures circonstances. Les couleurs fixées avec le nouvel épaississant devront supporter les différents passages, tels que savons, etc., et résister aussi bien au frottement que les mêmes couleurs fixées à l'albumine, sans leur donner plus de raideur.

Albumine du sang. — Médaille d'honneur et une somme de 1000 francs pour une albumine du sang décolorée, et ne se colorant pas par le vaporisage.

L'albumine du sang est restée jusqu'ici le meilleur, le seul substitut réel de l'albumine des œufs, et si son emploi est limité à l'impression de certaines couleurs, cela est dû uniquement à sa coloration.

Une albumine du sang, suffisamment décolorée, pourrait donc remplacer le blanc d'œufs desséché dans toutes ses applications industrielles, mais il faudrait que cette albumine pût se vendre à un prix inférieur à celui de l'alumine d'œufs, qu'elle n'eût pas perdu la propriété de se dissoudre complètement dans l'eau froide et d'être coagulée par la chaleur, et qu'en dissolution elle présentât la même viscosité que l'albumine d'œufs.

Rouge de l'hématine du campêche. — Médaille d'honneur pour un moyen pratique de déterminer la quantité d'hématine contenue dans les extraits ou dans le bois de campêche, sans recourir à la teinture ou à l'impression.

Détermination de la valeur des indigos. — Médaille d'argent pour un mode de détermination pratique de la valeur comparative des indigos du commerce.

L'auteur devra non seulement indiquer le moyen le plus sûr et le plus expéditif de déterminer le pour cent en indigotine, mais rechercher aussi quels sont les avantages que présentent certaines espèces d'indigo au point de vue pratique.

Essai des drogues. — Médaille d'argent pour un manuel traitant des drogues employées dans l'industrie de l'impression et de la teinture.

Blanchiment

Encre indélébile pour tissus. — Médaille d'argent pour une encre devant servir à marquer les tissus de coton destinés à être teints en fonds unis rouge puce et autres couleurs foncées. Cette encre doit encore rester apparente après avoir subi toutes les opérations que ces teintures exigent.

Les tissus introduits en Alsace, à charge de réexportation, sont marqués par la douane avec une encre composée de goudron, de noir de fumée et de plombagine. L'estampille ne peut être rendue visible après la teinture en uni des couleurs susmentionnées qu'en décolorant la partie du tissu sur laquelle la marque a été apposée (et qui nécessairement a dû être entourée d'un fil avant la teinture). Bien souvent il ne reste plus trace de l'estampille, et il résulte de ce fait de graves inconvénients pour le fabricant. Il s'agirait donc de trouver une encre qui non seulement résistât aux opérations du blanchiment, mais encore fît réserve sous les couleurs indiquées.

Enlèvement des taches de graisses minérales. — Médaille d'argent pour un procédé pratique permettant d'enlever dans les tissus les taches de graisses minérales provenant du tissage.

Ce procédé devra être d'une application générale et ne pas renchérir sensiblement le prix du blanchiment des tissus,

Les taches de graisses minérales ne sont qu'imparfaitement enlevées par les procédés habituels de blanchiment et reparaissent dans les opérations de teinture et d'impression. Le nettoyage à la main n'est pas considéré comme une solution de la question.

Emploi des résines dans le blanchiment du coton. — Médaille d'argent pour un mémoire sur l'emploi des résines dans le blanchiment des tissus de coton.

Le mémoire devra indiquer le rôle que joue la résine dans le lessivage des tissus, les proportions dans lesquelles elle doit être employée, le meilleur mode de préparation du savon de résine, ainsi que les qualités de résine qui conviennent le mieux.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de coton. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de coton dans le blanchiment et la coloration des tissus.

Les tissus pour impression étaient autrefois formés uniquement des filés en Louisiane, en Jumel et en Géorgie longue soie. Aujourd'hui une grande partie des tissus se fait en cotons d'Amérique de nature bien différente, et en cotons des Indes purs ou mélangés de cotons d'Amérique. Outre cela, soit par suite de la cherté des belles qualités, soit par suite du perfectionnement de l'outillage de nos filatures, on est arrivé à employer des classements inférieurs que l'on ne connaissait pas autrefois, et parmi lesquels, dans les années humides ou de gelées précoces se trouvent des parties tachées ou décolorées, dont la fibre a déjà subi une altération préjudiciable. En un mot, la nature des filés destinés à la fabrication des tissus a subi des modifications qui, pour l'impression, présentent de graves inconvénients.

Le mémoire devra indiquer la solidité relative des divers cotons, l'action qu'a sur eux le blanchiment, leurs affinités pour les mordants organiques et inorganiques, ainsi que celles qu'ils ont pour les matières colorantes.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de laine. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de laine dans le blanchiment et la coloration des tissus. — Indiquer quelles sont les sortes qui opposent au blanchiment le plus de résistance tant au point de vue du dégraissage qu'à celui du blanchiment proprement dit, et examiner si, dans certains cas, la décoloration par l'acide sulfureux n'est pas supérieure à celle par l'eau oxygénée ou vice versa. — Déterminer, pour chaque espèce de laine, la rétrogradation provoquée par le vaporisage. — Enfin, examiner les capacités tinctoriales de chacune de ces laines et les comparer entre elles.

Le prix pourrait être accordé pour un travail complet sur l'une de ces questions prise isolément.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de soie. — Médaille d'honneur pour un mémoire indiquant le rôle que jouent les différentes espèces de soie cultivées et sauvages dans le blanchiment, la teinture, l'impression et la charge.

Blanchiment à l'eau oxygénée. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur les préparations et les applications de l'eau oxygénée pour le blanchiment des fibres textiles.

Blanchiment de la laine et de la soie. — Médaille d'honneur pour une amélioration importante dans le blanchiment de la laine ou de la soie.

Le blanchiment des laines et de la soie est encore très incomplet : les opérations réitérées par lesquelles on passe les laines et la soie suffisent à peine à les dégraisser et à réduire leur matière colorante, sans toutefois la détruire. Les laines et les soies d'apparence blanche tiennent cette qualité bien plus de celle de la matière première que de l'effet du blanchiment.

Le procédé que nous exigeons devra réussir sur toutes les qualités de laines ou soies, sans adjonction de l'azurage complémentaire, avec lequel on imite un faux blanc. Il devra supporter un vaporisage d'une

heure, ne pas nuire aux couleurs d'impression et ne pas affaiblir le tissu.

Manuels pratiques sur le blanchiment. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur le blanchiment des tissus de coton, laine, laine et coton, soie, chanvre, lin et autres textiles.

L'auteur devra décrire les meilleurs procédés pour le blanchiment de ces différents tissus, et donner une explication raisonnée des diverses opérations que le blanchiment nécessite. Il faudra surtout avoir égard aux tissus destinés à l'impression et aux conditions essentielles que l'imprimeur exige d'un bon blanchiment. Ce traité devra, en outre, renfermer la description des appareils et machines dont on fait usage dans le blanchiment (*A suivre*).

L'INDUSTRIE DU CORAIL A NAPLES

(*Journal of the Society of Arts*).

La peste et la famine aux Indes ont eu un effet désastreux sur le commerce du corail, commerce qui était déjà suffisamment éprouvé par les caprices de la mode. Les marchés de Calcutta et de Bombay n'ont eu à enregistrer aucune vente, les indigènes ayant été plutôt vendeurs qu'acheteurs.

Dans l'espoir de donner un nouvel essor à cette industrie, les établissements de Torre del Greco ont essayé un nouveau mode de travail, afin que les ouvriers des villes pussent toujours être occupés. On y produit actuellement de très jolies mosaïques, composées de corail, d'écaille, de nacre et de pièces métalliques. Cette mosaïque est employée à la fabrication de cadres et de boîtes à gants, à la décoration de mandolines, de guitares et d'autres instruments de musique.

Le corail rouge provient de la Méditerranée exclusivement ; au point de vue chimique, il est entièrement composé de carbonate de calcium pur. Sa dureté permet de lui donner un beau poli. On trouve également dans la Méditerranée, du corail noir.

LES FROMAGES ITALIENS

(*Journal of the Society of Arts.*).

Le fromage qui a la préférence, en Italie, est le « grana » (parmesan), ainsi nommé à cause de sa texture granulaire, ensuite viennent le « gorgonzola », l' « emmenthal » et le « stracchino » de la Lombardie, le « fontina » de la vallée d'Aoste, et le « caccio cavallo » de Rome et de l'Italie méridionale. Ce dernier fromage est cependant également fabriqué, mais sur une petite échelle, en Lombardie.

Les fromages grana sont ronds, ils ont un diamètre de 2 pieds et une hauteur de 8 pouces ; les produits provenant de Parme, Reggio, Emilie et Modène pèsent en moyenne 79 livres.

Les fromages lombards pèsent 110 à 155 et même 200 livres.

Les fromages grana ne peuvent supporter une haute température sans s'altérer profondément, mais, s'ils sont bien emballés, ils peuvent être envoyés au loin.

Le petit lait qui reste à la fabrication du fromage est employé à la préparation de la « ricotta », qui est faite de la manière suivante. Le petit lait est chauffé à 80°C. et soumis à l'action du « follatoio », long bâton, au bout duquel est fixé un disque en bois rond. Après une heure de travail, la ricotta nage à la surface du liquide, on l'en retire, on la coule dans des paniers et on la sèche. On consomme ce produit soit à l'état frais, soit salé. Les principaux centres de production sont les provinces de Milan, de Come, de Pavie, de Reggio, d'Emilie, de Parme, de Belluno, de Midène, provinces où la nourriture pour le bétail est abondante.

L'INDUSTRIE COTONIERE
AUX ÉTATS-UNIS

(*Journal of the Society of Arts*).

L'industrie du coton prend des proportions de plus en plus grandes dans les États de la Caroline méridionale, de la Caroline septentrionale et de la Géorgie.

A la fin de l'année 1897, la Caroline du Sud possédait 54 filatures avec près d'un million de broches ; on y a consommé 148767142 livres de coton. Ce chiffre représente 327000 balles, soit 40 % de la totalité produite dans cet Etat et estimée à 800000 balles en chiffres ronds.

La Caroline du Nord avait 150 filatures, le nombre de broches y était moindre, mais il atteindra probablement un million, lorsque toutes les broches, actuellement en construction, seront en activité.

La troisième place, parmi les Etats du Sud, revient à la Géorgie, qui possède un grand nombre de filatures richement montées.

Les Etats méridionaux, pris ensemble, ont 375 filatures avec 3197000 de broches ; on y travaille 500000000 de livres de coton brut par an.

A côté de filatures, la Caroline du Nord possède encore d'autres établissements touchant l'industrie textile : il y existe 16 laineries avec 5038 broches et 234 métiers ; 25 fabriques à tricot avec 1410 tricoteuses ; 4 blanchisseries et 4 teintureries.

SEL DE GLAUBER
DANS LA MER CASPIENNE

(*Eugineering and Mining Journal*)

Des chimistes russes ont eu dernièrement l'occasion d'étudier un dépôt de sel, trouvé dans la baie de Kara-Bougos, située presqu'en face de Bakou. Le fond de la baie était couvert d'une croûte cristalline de sel de Glauber. L'eau de la mer Caspienne est très riche en sels, et l'évaporation se fait très rapidement dans la baie de Kara-Bougos, profonde de 50 pieds. On a l'intention d'établir, dans cette région, une usine pour fabriquer du sulfate sodique sur une grande échelle.

TABLEAU DU MOUVEMENT DU COMMERCE BRASSICOLE BELGE EN 1896

(Bulletin de l'Association Belge des Vinaigriers).

Bières en cercles

IMPORTATIONS

Provenance	Entrées — Commerce général	Mises en consommation Commerce spécial
	Hectolitres	Hectolitres
Allemagne	66,417,97	61,104,15
Angleterre	53,378,83	49,727,06
France	485,81	484,76
Grand Duché de Luxembourg	4,363,90	4,362,90
Pays-Bas	51,167,03	8,761,14
Autres pays	179,53	5,60
Total	175,993,07	124,445,61

EXPORTATIONS

Destinations	Sorties belges et étrangères Commerce général	Belges — Commerce spécial
	Hectolitres	Hectolitres
Allemagne	127,17	7,57
Angleterre	5,121,04	391,14
France	3,475,93	235,62
Pays-Bas	43,769,82	601,00
Autres pays	344,68	58,75
Total	52,838,64	1,294,08

Bières en bouteilles

Provenance	Entrées — Commerce général	Mises en consommation Commerce spécial
	Hectolitres	Hectolitres
Allemagne	7,757,06	179,77
Angleterre	101,51	52,45
Hambourg	143,34	7,35
Pays-Bas	5,842,02	40,08
Autres pays	287,17	159,27
Total	14,131,10	438,92

Destinations	Sorties belges et étrangères Commerce général	Belges — Commerce spécial
	Hectolitres	Hectolitres
Angleterre	1,916,74	249,88
Australie	1,737,18	9,07
Brésil	974,39	5,97
Cap de Bonne-Espérance	395,85	0,08
Chili	270,06	0,67
Chine	1,193,71	40,53
Egypte	263,52	0,18
Espagne	200,51	19,41
Etat Ind. du Congo	1,417,62	1,199,62
Etats-Unis d'Amérique	1,621,18	1,063,78
Indes Anglaises	296,66	0,20
Pays-Bas	4,628,63	115,28
Philippines	121,96	»
République Argentine	172,40	12,99
République Sud Africaine	565,59	1,34
Turquie	267,30	63,85
Autres pays	590,81	174,54
Total	16,634,11	2,958,39

Orge et Escourgeon

Provenance	Entrées — Commerce général	Mises en consommation Commerce spécial
	Kilogrammes	Kilogrammes
Allemagne	2,322,979	2,321,451
Angleterre	1,820,462	1,819,741
Autriche	1,032,323	1,032,323
Bulgarie	2,200,000	2,200,000
Etats-Unis d'Amérique	42,207,773	42,207,773
France	3,781,918	3,741,354
Hambourg	1,982,419	1,958,169
Italie	2,000,000	2,000,000
Pays-Bas	50,604,641	38,103,256
République Argentine	998,589	998,589
Roumanie	52,433,451	52,433,451
Russie	87,185,276	87,185,276
Turquie	58,086,475	58,086,475
Autres pays	1,096,127	1,096,127
Total	307,752,433	295,184,165

Destinations	Sorties belges et étrangères Commerce général	Belges — Commerce spécial
	Kilogrammes	Kilogrammes
Allemagne	28,271,943	28,206,339
France	29,096,244	28,778,064
Grand-Duché de Luxembourg	821,899	821,899
Pays-Bas	28,062,609	15,882,265
Autres pays	741,022	736,882
Total	86,993,717	74,425,449

Malt

Provenance	Entrées — Commerce général	Mises en consommation Commerce spécial
Allemagne	1,563,913	1,498,372
Angleterre	142,303	134,927
Etats-Unis d'Amérique	723,083	581,533
France	9,293,963	9,201,155
Hambourg	1,803,496	1,718,074
Pays-Bas	852,809	512,765
Autres pays	35,217	29,488
Total	14,414,784	13,676,314

Destinations	Sorties belges et étrangères Commerce général	Belges — Commerce spécial
Allemagne	312,933	62,946
France	96,002	44,167
Grand-Duché de Luxembourg	45,666	45,615
Pays-Bas	1,213,921	796,316
Autres pays	25,495	6,503
Total	1,694,017	955,547

Houblon

Provenance	Entrées — Commerce général	Mises en consommation Commerce spécial
Allemagne	4,100,855	1,571,479
Angleterre	46,981	44,433
Autriche	24,696	2,573
France	191,845	94,119
Pays-Bas	113,322	109,231
Autres pays	583	526
Total	4,388,282	1,822,361

Destinations	Sorties belges et étrangères Commerce général	Belges — Commerce spécial
Allemagne	19,061	15,982
Angleterre	1,854,917	379,234
Australie	41,046	3,543
Brésil	32,624	400
Chili	19,881	»
Danemark	21,257	17,657
Etats-Unis d'Amérique	532,778	6,969
France	1,132,214	806,885
Pays-Bas	285,415	169,469
République Argentine	15,986	»
Autres pays	29,375	18,494
Total	3,984,554	1,418,633

Levure et Levain

Provenance	Entrées — Commerce général	Mises en consommation Commerce spécial
Allemagne	507,913	504,417
Angleterre	6,823,851	6,823,851
France	1,864,235	1,864,225
Pays-Bas	3,294,025	3,292,755
Autres pays	8,821	6,620
	12,498,845	12,491,858

Destinations	Sorties belges et étrangères Commerce général	Belges — Commerce spécial
Canada	3,060	3,060
France	60,771	46,677
Pays-Bas	68,548	68,548
Suisse	1,799	»
Autres pays	3,220	2,136
Total	137,398	130,421

L'INDUSTRIE DE L'OPIUM

EN AMÉRIQUE

(*Scientific American*).

Depuis plusieurs années, on fait des essais pour introduire la culture du pavot blanc en Californie. Il semble que les journées chaudes sont favorables à cette plante, mais les nuits froides et l'absence de main-d'œuvre à bon marché ont tué cette industrie naissante. Et cependant les profits que la culture du pavot aurait laissés eussent été certainement considérables.

Le gouvernement chinois sait parfaitement bien les dangers qu'entraîne l'usage de l'opium et il n'a cessé de faire des efforts louables pour en enrayer la vente, mais malheureusement en vain.

Encore aujourd'hui, la Chine est le pays du monde produisant la plus forte proportion de pavot blanc. Les provinces renommées pour leur opium sont le Chikiang et le Yunan ; les régions sud-est du pays produisent 224,000 piculs contre 100,000 piculs venant des Indes.

La Turquie est également renommée pour son opium et les meilleures qualités en proviennent. En Macédoine, la récolte annuelle est évaluée à 140,000 livres par an.

Le Bengale, où le gouvernement détient le monopole, produit annuellement 90,000 caisses d'une valeur de 11,000,000 de livres sterling. La Perse fournit environ 10,000 caisses, l'Egypte jette sur le marché pour environ 2,000 livres, et le Mozambique cultive le pavot sur une étendue de 60,000 acres.

Presque la totalité de l'opium consommé par les Chinois résidant aux Etats-Unis provient de la Fook-King Company, de Hong-Kong ; cette compagnie paye 60,000 livres par an pour avoir le droit de faire le commerce de l'opium.

L'opium est emballé, par quantités de cinq taëls, dans des petites caisses, qui se vendent à raison de 8 dollars, à San Francisco. Certains fumeurs dépensent 4 à 8 dollars par semaine. On estime que le tiers des Chinois habitant San Francisco fument de l'opium et que 10 $^0/_0$ de la population entière de Chinatown sont des fumeurs d'opium. A San Francisco, il est défendu aux blancs de fréquenter les tabagies à opium, mais ils ont des locaux spéciaux, bien connus de la police, du reste.

A l'heure actuelle, l'importation d'opium brut aux Etats-Unis est en diminution, circonstance qui est due à la loi de 1889, stipulant que les Américains seuls ont le droit de fabriquer l'extrait ; en outre, l'opium est frappé d'une taxe de 10 dollars par livre. Le droit d'entrée sur le meilleur opium de Patna est de 12 dollars par livre, et comme deux livres et demie de ce produit représentent une livre d'extrait, le coût de ce dernier revient à 30 dollars la livre, soit 40 dollars avec la taxe.

La grande demande a favorisé la fraude et il existe un grand nombre de distilleries clandestines.

Des centaines de « cuisines d'opium » se trouvent à San Francisco, mais il est très difficile aux autorités de les trouver.

La ville de San Francisco a puissamment aidé le gouvernement, en restreignant la vente de l'opium. En 1881, une loi a été promulguée, qui défend à quiconque de vendre de l'opium sans être en possession d'une licence, et en 1889, cette loi a été complétée en ce sens qu'elle interdit de vendre cette drogue, si ce n'est sur présentation d'une ordonnance signée par un médecin. Il existe aussi une loi défendant de fréquenter les tabagies, sous peine d'un emprisonnement de trois mois. Le seul effet que cette loi a produit est que les blancs ne fréquentent pas les bouges chinois, se contentant de leurs propres repaires.

LA CONSERVATION ARTIFICIELLE

DES PRODUITS ALIMENTAIRES

(*Scientific American*).

Une haute température et l'exposition à l'air, à l'air humide surtout, activent la décomposition des matières organiques. Aussi beaucoup de méthodes ont été proposées pour éliminer ces facteurs défavorables, méthodes parmi lesquelles la première place revient à l'emploi de récipients à fermeture hermétique.

On emploie aussi, sur une grande échelle, le sel ordinaire, le salpêtre, le sucre en solution concentrée ; on a également recours aux graisses et aux huiles, dont on recouvre les produits alimentaires, pour les soustraire à l'action de l'air. Enfin, on a fréquemment recours à certains produits chimiques exerçant une action microbicide, parmi lesquels les plus en vogue sont : l'acide sulfureux, le sulfite sodique, l'acide borique, le borax, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, la saccharine, le β-naphtol.

Les fabricants ont observé que la haute température à laquelle on est forcé de chauffer certains fruits pour les conserver, de même qu'une ébullition prolongée, ont un effet désastreux : le fruit tombe en morceaux, ce qui gâte son aspect. Aussi, pour obvier à cet inconvénient, ont-ils recours à une température relativement basse, et ils ajoutent une des matières antiseptiques dont il vient d'être question.

L'acide salicylique est généralement employé pour les bières et les cidres, une partie d'acide suffisant pour mille parties de liquide.

7,5 $^0/_0$ d'acide borique suffisent pour empêcher la putréfaction du bouillon, tandis que ce résultat n'est atteint qu'avec 10 $^0/_0$ d'acide salicylique.

Leffmam et Beam ont fait des recherches sur l'effet physiologique produit par les matières conservantes.

L'acide salicylique empêche, d'après ces auteurs, la transformation de l'amidon en sucre par la diastase ou le suc pancréatique.

L'action de la saccharine se rapproche de celle de l'acide salicylique.

Le bisulfite sodique et l'acide borique n'ont aucun effet retardateur : le β-naphtol est analogue à l'acide salicylique.

Un grand nombre d'arguments ont été mis en avant pour combattre l'emploi des antiseptiques ; on dit notamment que ces substances empêchant la dé-

composition des aliments, empêchent également, une fois qu'elles sont introduites dans l'économie animale, le libre jeu des ferments digestifs, d'où malaises et indigestions. L'usage de l'acide benzoïque est défendu dans la plupart des pays ; l'emploi de la saccharine est interdit en France, en Allemagne et en Belgique.



CIRE BLANCHE D'INSECTES

(*Imperial Institute Journal*)

La cire d'insectes blanche est abondamment répandue en Chine, et constitue un article de commerce fort important, quoique les frais qu'entraîne la préparation et l'existence de produits similaires plus ou moins bons la rendent moins connue en Europe que dans les Indes occidentales, où elle est largement employée pour les usages les plus variés. Cette cire se rencontre presque dans toute l'étendue de l'empire Chinois, et elle est bien connue et employée depuis au moins deux mille ans. On croyait au début que c'était l'insecte lui-même qui, à la suite d'une série de métamorphoses, se transformait en une substance blanche, acquérant finalement les propriétés de la cire. Mais la vraie origine de ce produit est maintenant positivement établie, à la suite de recherches entreprises par l'administration des jardins de Kew.

Le principal centre producteur d'insectes est la vallée du Ningynan, dans la partie méridionale de la province du Szechuen, tandis que le lieu de production et de préparation de la cire est concentré à Chiating.

Les insectes sont déposés sur une espèce de troène à grandes feuilles (*Ligustrum lucidum*), arbrisseau connu sous le nom d'arbre à insectes ou « Crackling Flee tree », à cause des craquements particuliers que fait entendre le bois, lorsqu'on le brûle.

Au commencement du mois de mars, on trouve, sur les branches et le tronc, de nombreuses excroissances brunes, piriformes, plus ou moins grandes, suivant leur état de développement. Au début, ces galles ont l'aspect de mollusques univalves minuscules, attachés à l'écorce, les galles plus grandes ont 1/4 à 3/8 de pouce en diamètre et se laissent facilement enlever. Ouvertes, elles présentent une masse pulpeuse d'un brun blanchâtre : c'est une multitude de petits animaux, dont les mouvements sont à peine perceptibles à l'œil nu. A côté de ces insectes, chaque galle contient une larve entourée de son cocon.

La blatte est connue parmi les Chinois sous le nom de « buffalo », et ils la regardent comme un parasite de l'insecte à cire. Mais sa vraie fonction consiste probablement à mettre les insectes en liberté, en perçant l'enveloppe de la galle, quand elle tombe sur le sol. Et, en effet, la blatte est pourvue de fortes pinces.

Vers la fin du mois d'avril, lorsque les insectes sont encore à l'état pulpeux, pour ainsi dire, les indigènes récoltent toutes les galles, en font des paquets et les transportent à Chiating. Pendant ce long voyage, la galle est entourée de soins particuliers, parce que l'éclosion suit de près l'état pulpeux. Le voyage ne peut se faire que la nuit, de peur que la forte chaleur du jour ne fasse éclore les œufs, et comme le parcours doit être fait le plus rapidement possible, 15,000 porteurs environ sont chargés de la besogne.

A leur arrivée à Chiating, vers le commencement du mois de mai, les galles sont réunies en tas de vingt à trente pièces et entourées d'une feuille d'arbre à huile (wood-oil tree) ; à l'extrémité de la feuille est fixée une paille de riz, au moyen de laquelle on suspend le paquet aux branches de l'arbre à cire (*Fraxinus chinensis*).

Les feuilles contenant les galles sont percées, à l'aide d'une aiguille, de deux ou de trois petites ouvertures, afin que l'insecte puisse quitter la galle et ramper jusqu'aux feuilles de l'arbre, où il reste environ deux semaines. Il descend alors et s'attache à la partie inférieure des branches les plus tendres. A ce moment, les femelles déposent des œufs et les mâles commencent à excréter la cire blanche. Celle-ci se montre d'abord à l'état d'une couche blanche déposée sur les parties de la branche les plus basses, mais peu à peu elle gagne toute la branche et atteint finalement une épaisseur d'un quart de pouce environ.

La formation de la cire se poursuit pendant trois mois, puis on coupe les branches et on recueille le produit. La cire ainsi obtenue est traitée par l'eau chaude et coulée en pains. Quant aux insectes, on les soumet à la pression, pour en retirer les dernières traces de cire, et alors ils constituent un très bon aliment pour les porcs.

Le produit pur constitue une belle cire blanche, presque entièrement composée de cérotate de céryle et fondant à 82-83° C. Autrefois on l'employait en Chine pour la fabrication de bougies, en ce sens qu'on en mélangeait une petite quantité avec du suif, pour donner à ce dernier une consistance plus grande ; la chandelle brute ainsi obtenue était trempée dans un bain de cire blanche fondue, de sorte qu'elle se recouvrait d'une sorte d'émail empêchant le coulage.

On l'emploie également dans la fabrication du papier, de même que pour lustrer la soie.

Les pharmaciens s'en servent pour enrober les pilules, elle entre aussi dans la composition de certains vernis.

Depuis l'emploi de plus en plus grand du pétrole, comme matière éclairante, la demande, et, par conséquent la production de cire blanche va en diminuant graduellement.

ENCRES ANCIENNES ET MODERNES

(*The Builder*).

On dit que l'art de fabriquer les encres a subi un recul considérable depuis le moyen âge, et, à l'appui de cette assertion, en cite l'exemple de certains documents écrits il y a six à huit siècles. Si l'on compare ces documents à des actes datant de cent ans à peine, on constate, en faveur des premiers, un degré de conservation plus grand et une écriture plus parfaite.

Il est probable que l'encre de qualité inférieure a fait son apparition pendant les cinq derniers siècles.

Cette circonstance n'est pas due autant à l'ignorance de fabriquer un bon produit, qu'au désir de lui communiquer une fluidité plus grande.

Vitruve, Pline et Dioscorides parlent d'une encre à base de suie ou de noir de fumée, en suspension dans un liquide mucilagineux. Déjà dans ces temps reculés, on additionnait parfois l'encre de certaines matières colorantes, mais il est hors de doute que la parfaite conservation des écrits datant de cette époque est due à la présence, dans l'encre, d'une grande proportion de charbon.

Ce n'est qu'à partir du Moyen âge que le charbon commence à être remplacé par d'autres substances, et ce sont précisément les manuscrits de cette époque qui sont moins lisibles et moins résistants.

Il y a bien longtemps déjà, on a trouvé à Herculanum un récipient contenant une petite quantité d'encre, dont l'examen a révélé la présence de noir de fumée et d'une huile grasse.

Ces sortes d'encres devaient être fréquemment remuées, et il est probable que les caractères étaient tracés à l'aide d'un pinceau fin.

Il est certain — des documents du XIIe siècle le prouvent — que, déjà bien avant les temps modernes, on a cherché à remplacer le charbon par un autre corps plus facile à manier.

C'est ainsi que l'emploi de l'extrait de noix de galle et d'autres matières riches en tannin date de plusieurs siècles. Mais il semble que, au début, ces substances ont été employées en mélange avec du charbon, et ce n'est que peu à peu que l'usage de ce dernier a été abandonné.

Les encres bleu noir modernes sont généralement composées de gallate ou de gallotannate de fer en suspension dans l'eau contenant une certaine proportion de gomme arabique et de l'indigo ou une autre matière colorante analogue.

Les encres de couleur étaient connues des anciens, et étaient probablement préparées à l'aide d'extraits végétaux.

Les encres de couleur actuellement en usage ne sont le plus souvent que de simples solutions de couleurs d'aniline; cependant le bois de campêche et d'autres matières tinctoriales d'origine végétale sont encore largement employés.

On fabrique actuellement des encres incombustibles ; ces encres, à base d'un sel platinique, marchent de pair avec le papier incombustible, dans la composition duquel l'amiante entre pour une grande partie.

Encore aujourd'hui on emploie chez nous, pour certains usages spéciaux, une encre qui se rapproche des encres anciennes à base de charbon : c'est le produit connu sous le nom d'encre de Chine. Les Chinois, les Japonais et d'autres peuples asiatiques s'en servent en guise d'encre à écrire.

L'encre de Chine est essentiellement composée d'un mélange de gomme et de charbon, mélange auquel on ajoute une petite quantité de musc ou de camphre pour lui communiquer l'odeur particulière bien connue. Et cependant la préparation de cette encre si simple n'est point facile; elle nécessite notamment des matières premières tout à fait supérieures et du charbon à un état de division extrême. Mais il ne faut pas croire que les Chinois soient en possession d'un procédé secret; on fabrique en Europe des encres de Chine tout aussi bonnes, peut-être mêmes meilleures que les encres faites en Chine même. Mais il faut dire que les Chinois, suivant leur coutume, suivent l'ancienne recette et emploient des matières premières de qualité supérieure, tandis que les Européens prennent des produits moins chers, et produisent souvent, par conséquent, des encres moins bonnes.

Avant de quitter le domaine des encres à écrire, il n'est pas déplacé de dire un mot des modifications qui ont été introduites dans la fabrication du papier, la qualité de ce produit exerçant une grande influence sur l'indélébilité de l'encre.

Il est certain que les parchemins autrefois employés étaient supérieurs au papier dont nous nous servons aujourd'hui, du moins au point de vue de la conservation de l'écriture.

On peut même dire que l'ancien papier non blanchi surpassait, à ce point de vue spécial, notre papier blanchi, car de petites quantités de chlore et de chaux restent toujours dans le papier, et ces corps ont, à la longue, une action destructive sur le papier et sur l'encre.

LA PRODUCTION MINIÈRE
DE L'ESPAGNE EN 1897

(*Revista Minera*)

Cuivre. — La production du cuivre a été assez forte à la suite d'une grande demande et de prix élevés. A l'exception de la Compagnie de Sotiel Coronada, tous les producteurs importants ont conservé leur position. La dite Compagnie a produit, en 1897, 68,725 tonnes de minerais et 1,425 tonnes de cuivre précipité, contre 103,311 et 2,467, en 1896.

La Société de Rio Tinto a produit, dans ses différentes mines, les quantités suivantes :

	1896	1897
Minerais de cuivre	1,437,332	1,388,392
Cuivre précipité	19,912	20,503
Mattes	16,378	16,159
Sulfate de cuivre	4,192	3,100
Minerais de plomb argentifères	714	1,406
Minerais de fer	22,426	28,631

Les exportations ont été de 822,570 tonnes de minerais, soit une augmentation de 193,030 tonnes en 1896; de 36,055 tonnes de cuivre précipité, soit une augmentation de 2,061 tonnes; et de 15,432 tonnes de mattes, soit une augmentation de 3,391 tonnes.

Pyrites de fer. — Les exportations ont été de 217,545 tonnes, en 1897, soit une diminution de 182,943.

Plomb et Argent. — La production de plomb montre une augmentation, celle de l'argent a égale-

ment subi une très forte augmentation, attendu que presque tout l'argent provient de minerais de plomb.

Province	Plomb 1896	Plomb 1897	Argent 1896	Argent 1897
	Tonnes		Kilos	
Murcie . . .	81,922	90,000	15,852	70.000
Linarès . . .	36,169	40,000	5,030	10,500
Cordoue . . .	32,971	30.000	39,700	45,500
Alméria . . .	11,658	11,000	—	—
Guipuzcoa . .	4,297	5,000	3,208	4,000
Guadalajara .	—	—	764	1,000
Total . . .	167,017	176,000	64,554	131,000

Les exportations de plomb ont été de 171,774, soit une augmentation de 3,189 tonnes ; de minerais de plomb — 8,267 tonnes, une augmentation de 1,982 tonnes.

Minerais de Manganèse. — Les exportations ont été de 95,756 tonnes, soit une augmentation de 7,889 tonnes. La production qui était, en 1896, de 90,000 tonnes, a atteint, en 1897, 100,000 tonnes. Cette augmentation est due surtout au carbonate de Manganèse provenant d'Huelva.

Mercure. — La production a été de 49,540 flacons, dont 47,357 d'Almaden et 2,203 des autres mines. Ces chiffres révèlent une augmentation de 6,027 flacons, pour Alinaden, et une diminution de 371 flacons, pour les autres mines, soit une augmentation nette de 5,656.

Les exportations ont atteint 1,742,325 kilos, soit une augmentation de 184,270 kilos.

Zinc. — Les exportations de minerais de zinc ont été de 41,040 tonnes, soit une augmentation de 5,164 tonnes. Le zinc métallique exporté a atteint le chiffre de 2,170, soit une diminution de 1,390 tonnes. Cependant la production avait diminué : elle a été de 60,000 tonnes, soit 4,828 tonnes de moins qu'en 1896. Cette diminution est due à la Real Compania Asturiana, qui a produit 20,000 tonnes dans ses mines de Reocin et 7,200 à Udias et à La Florida, soit 4,000 et 25 tonnes de moins qu'en 1896.

Antimoine. — La production a été très petite ; 20 tonnes ont été exportées, tandis qu'en 1896 les exportations ont atteint 120 tonnes.

LA PRODUCTION MINIÈRE
DES ETATS-UNIS

(Engineering and Mining Journal)

En 1897, la production minière a atteint, aux Etats-Unis, la somme de 762,061,106 dollars contre 743,772,878, en 1896.

Au point de vue de la production minière, les Etats-Unis occupent la première place parmi les pays miniers.

La quantité de *charbon* extrait a été de 194,483,006 tonnes, dont 49,537,675 tonnes d'anthracite et 145,000,000 tonnes de charbon bitumineux.

La valeur totale de ces produits est de 205,500,000 dollars. L'exploitation de l'anthracite a été notablement réduite, par suite de grands stocks qui existaient au commencement de l'année, mais l'extraction du charbon bitumineux, au contraire, a considérablement augmenté et les prix en ont été très bas. Comme pays producteur de charbons, les Etats-Unis sont inférieurs à l'Angleterre, mais ils s'en approchent et il est possible qu'ils la surpassent en 1898.

La production de *l'or* a atteint le chiffre de 2,685,000 d'onces représentant une valeur de 55,498,950 de dollars contre 2,558,433 d'onces et 52,886,209 de dollars, en 1896. Le Colorado a montré une grande augmentation et c'est la première fois qu'il a surpassé la Californie.

Les *minerais de fer* sont représentés par 17,486,000 tonnes, dont 12,550,000 proviennent des régions du Lac Supérieur.

La production de la *fonte* a atteint la quantité de 9,491,796 de tonnes, le plus fort chiffre qui ait jamais été atteint.

La production du *pétrole* a été de 66,000,000 de barils contre 61,396,394 de barils, en 1896. Une augmentation a été constatée dans les districts pétrolifères de la Pensylvanie, de l'état de New-York et de la Virginie occidentale, mais surtout dans ceux de l'Ohio, districts qui produisent actuellement près de 40 pour cent du débit total.

La quantité d'*argent* extrait a été de 56,117,000 d'onces contre 58,488,810, en 1896. A cette quantité il faut ajouter encore 39,325,000 d'onces provenant de minerais et de monnaies étrangers.

La diminution de la production américaine était due à la baisse considérable de l'argent, circonstance qui a obligé un grand nombre de producteurs de cesser l'exploitation.

La plus grande quantité d'argent — près de 80 pour cent — provient de minerais d'or, de plomb et de cuivre.

BIBLIOGRAPHIE

Recherches sur le nickel et ses alliages, par Ch.-Ed. Guillaume, Dr ès-Sciences, adjoint au bureau international des Poids et Mesures, un volume in-8° de 60 pages, 1 fr. 75 c. Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

Les études entreprises par l'auteur, sous les auspices du Comité international des Poids et Mesures, avaient originairement pour but d'introduire quelques perfectionnements dans la construction des étalons de second ordre et des instruments de précision en général, et c'est dans cette idée qu'ont été faites les premières recherches sur le nickel et les bronzes au nickel. Puis, le hasard l'ayant conduit à découvrir un acier au nickel moins dilatable que le platine, il s'en-

gagea dans la voie très fructueuse de l'étude de ces curieux aciers, auxquels est consacrée la plus grande partie de la brochure. Cette étude a d'ailleurs valu à l'auteur un prix de la *Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale.*

Secondé par la Société de Commentry-Fourchambault, M. Guillaume a pu suivre très en détail un certain nombre de propriétés des aciers au nickel, montrer comment elles dépendent les unes des autres, et établir finalement une théorie générale de ces singuliers alliages.

Au point de vue pratique, les dilatations presque nulles que présentent certains de ces aciers, leurs curieuses propriétés élastiques et magnétiques, leur faible oxydabilité font prévoir une foule d'applications aux arts et en particulier à l'horlogerie, qui leur assureront de nouveaux et importants débouchés. Mais des propriétés aussi bizarres ne vont pas sans quelques caprices qu'il faut bien connaître si l'on veut tirer un bon parti de ces aciers. En suivant les indications minutieuses données par l'auteur sur l'emploi pratique de ces alliages, on sera assuré de ne pas faire fausse route.

Table des matières. — Introduction. Première partie. Nickel et bronze blanc. — Deuxième partie. Aciers au nickel. Propriétés magnétiques. Changements de volume. Étude des alliages réversibles. Densité et élasticité. Déformations permanentes. Résistance électrique. Essai de théorie. Applications.

PETITES NOUVELLES

On nous annonce que la librairie Hachette cesse de publier l'*Agenda du Chimiste*. Il faut espérer que cette utile publication continuera de paraître, étant donné que ce n'est pas une question d'argent pour les auteurs de l'*Agenda*, comme d'ailleurs pour tous ceux qui font œuvre scientifique en France.

Lettre adressée à la Chambre de Commerce de Rouen et communiquée à la Société Industrielle de Rouen.

Saïgon, le 25 avril 1898.

Monsieur Doumer, gouverneur général de l'Indo-Chine, à Monsieur le Président de la Chambre de Commerce de Rouen.

Monsieur le Président,

M. Piequet signalait à la Société Industrielle de Rouen, dans sa séance du 7 avril 1896, l'écorce du *Cây-dà* comme susceptible d'être utilisée dans la teinture [1].

Depuis, la Chambre de Commerce de Rouen a saisi M. le Ministre des Colonies de la question, et a démontré les avantages qu'il y aurait à substituer l'écorce du Cây-dà au cachou.

J'ai l'honneur de vous faire connaître que plusieurs planteurs de l'Indo-Chine, notamment M. Canavaggio, de Thu-duc (Cochinchine), s'occupent, avec succès, de la culture du Cây-dà. Il y aurait un réel intérêt, je crois, à mettre en rapport ces producteurs et les industriels de votre région qui font usage ou qui sont disposés à faire usage du produit tinctorial en question.

Je vous serais, en conséquence, obligé, Monsieur le Président, de bien vouloir me communiquer les noms de ces industriels, les quantités approximatives d'écorces dont ils auraient besoin annuellement, leur prix moyen, le mode d'emballage (sac ou caisse) qu'ils préféreraient, et, d'une manière générale, tous les renseignements de nature à éclairer les producteurs de l'Indo-Chine et à leur permettre de donner à la nouvelle culture tout l'essor que nous désirons lui voir prendre.

Recevez, etc.

Signé : Paul DOUMER.

(1) Voir les Bulletins de la Société Industrielle juillet-août-septembre-octobre 1896 et juillet-août 1897. Voir également *Mercure Scientifique*, janvier 1897, p. 3 et novembre 1897, p. 170.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

NOVEMBRE 1898

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Péliose rhumatismale, néphrite toxique et indicanurie, par VALVASSORI-PERONI. — **Le tabès spasmodique congénital et l'hérédo-syphilis**, par MONCORVO.

Anatomie Pathologique :

Syphilis héréditaire du foie chez une fillette de de 3 mois, par DURANDO-DURANTE.

Pathologie interne :

Pseudo-méningite hystérique, par BLOUMENAU. — ALEXEÏEFF, Des anévrysmes chez les enfants. — Prof. ARAOS ALFARO, Etiologie et prophylaxie des maladies gastro-intestinales des enfants à Buenos-Aires.

Pathologie externe :

Le traitement de la péritonite suffurée, par le Prof. C. BAYER.

Varia :

Les pieds des femmes Chinoises.

Nécrologie.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1898

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 162
Les extraits de viande 163
L'industrie chimique de la Russie 164
Société industrielle de Mulhouse. — Programme des prix à décerner en 1899 (*Suite et fin*) 165
Impression 165
Fixages et étendages 166
Vaporisage 166
Gravure 166
Actinométrie 167
Electricité 167
Généralités 167
La conservation des œufs 167
Le commerce de l'indigo aux Indes . . . 167
Fer et acier suédois 168
La production du sucre et du vin au Pérou 168
Les dépôts de Corindon de la province d'Ontario 169
La production du sel en Chine 169
La pâte de bois en Suède 170
Le monopole des matières explosives en Espagne 170
La soie japonaise en Europe 170
La production de sucre en Allemagne. . 170
Quelques chiffres relatifs à la production première 171
Le caoutchouc de l'Amazone 172
Les industries en Sibérie 173
La production minière de la Turquie . . 173
Bibliographie 174
Les Ballons-Sondes et les Ascensions internationales, par M. FONVIELLE (Wilfrid de), Secrétaire de la Commission internationale d'Aéronautique, précédé d'une Introduction de M. BOUQUET DE LA GRYE, Membre de l'Institut, Président de la Commission scientifique d'Aéronautique de Paris 174
Annonces 172-176

LES EXTRAITS DE VIANDE

(*Journal of the Society of Arts.*)

Dans ces derniers temps un très grand nombre d'extraits de viande, de bouillons, de jus, etc., ont été lancés dans le commerce et toutes ces préparations jouissent, à l'heure actuelle, d'une grande vogue.

L'idée de concentrer, sous un très faible volume, les parties nutritives du bœuf paraît être bien ancienne déjà, et il est très probable que les philtres, les potions miraculeuses et les breuvages d'amour des anciennes sorcières n'étaient que des bouillons plus ou moins concentrés et additionnés, pour les besoins de la cause, d'yeux de lézards et de pattes de grenouilles.

Mais ce n'est qu'à la suite des mémorables travaux de Liebig que les extraits de viande et d'autres préparations similaires ont pu recevoir une application pratique et générale. Certes, bien avant Liebig, les illustres savants Parmentier et Proust avaient tenté de vulgariser l'emploi de l'extrait de viande. Dans ses « Lettres sur la chimie, » publiées en 1859, Liebig cite ces deux auteurs et dit que Parmentier avait signalé que l'extrait de viande pourrait rendre force et vigueur au soldat blessé et épuisé par la perte de sang, et Proust se prononce d'une manière analogue. Mais Liebig a eu l'incontestable mérite de montrer, il y a près de cinquante ans déjà, quel parti utile, quel énorme profit on pourrait tirer de certaines contrées d'Amérique et d'Australie, où le bétail est si abondant et n'a qu'une minime valeur. Il a indiqué, en même temps, un procédé fort simple de fabriquer l'extrait de viande, et encore actuellement c'est ce procédé original, ou légèrement modifié, qui est généralement suivi.

Une condition essentielle à remplir, dans la fabrication d'extraits de viande, c'est que les diverses opérations doivent être faites aussi rapidement que possible.

L'âge et le sexe de l'animal exercent une grande influence sur les qualités de l'extrait, et il convient de donner la préférence aux taureaux âgés de trois ans environ, car il a été constaté qu'à cet âge l'animal donne le maximum d'extrait. Certes, on peut également employer des bêtes plus jeunes, mais, dans ce cas, l'extrait est moins bon, et les plus grands soins sont nécessaires pour le rendre peu gélatineux. Un animal de taille ordinaire fournit environ 400 livres de chair maigre et produit environ 10 livres dont le prix varie selon la qualité. Un produit d'extrait, de qualité supérieure vaut 5 fr. 75 la livre, tandis qu'un produit de qualité inférieure atteint à peine la valeur de 2 fr. 50 la livre. Il est, par conséquent, de l'intérêt du fabricant de ne livrer au commerce que des marchandises de tout premier choix s'il veut faire une affaire lucrative. Les arrière-produits aussi, les peaux, les os, les sabots, les cornes, etc., ont une certaine valeur commerciale, et leur utilisation intelligente pèse d'un poids considérable sur le succès financier d'une grande fabrique d'extraits. Aussitôt l'animal abattu, il est refroidi et dépecé, au moyen d'une machine spéciale. Les morceaux ainsi obtenus, petits cubes sensiblement égaux, sont jetés, avec un poids égal d'eau, dans une chaudière et chauffés à 79° C. On remue constamment, et, après une cuisson d'une vingtaine de minutes, le contenu est enlevé et fortement exprimé, le résidu qui en résulte est également soumis à une forte pression et les liquides passent dans un appareil à cimenter dans le vide, où ils séjournent jusqu'à obtenir la consistance voulue : on obtient de cette manière une masse brune, pâteuse, renfermant 13 à 16 $^0/_0$ d'eau.

Il ne faut pas chauffer la viande à une très haute température, de peur de décomposer la matière gélatineuse des fibres et son passage subséquent dans l'extrait ; un bon extrait ne doit pas être une masse épaisse, collante, gommeuse.

Les extraits doivent contenir 16 $^0/_0$ d'eau, 53 $^0/_0$ de matières extractives solubles dans l'alcool, 13 à 14 $^0/_0$ de matières extractives insolubles dans l'alcool, et 18 $^0/_0$ environ de matière organique animale. La matière organique est constituée par de la créatine, de la créatinine et des produits gélatineux ; la matière inorganique est surtout composée de phosphates et de chlorures alcalins, parmi lesquels les combinaisons potassiques prédominent, tandis que les composés ammoniacaux ne s'y trouvent qu'en faible quantité à l'état de phosphate acide.

Un extrait de bonne qualité doit toujours avoir une réaction acide, sa couleur doit être d'un brun-jaunâtre caractéristique, son odeur et sa saveur doivent être agréables et rappeler son origine. Il doit être entièrement soluble dans l'eau froide et être exempt d'albumine, de graisse, de gélatine.

Les extraits de viande que l'on trouve actuellement dans le commerce sont très nombreux et on peut les classer, d'une manière générale, en quatre grandes sections : 1° extraits préparés par le procédé Liebig original ou modifié ; 2° bouillons ; 3° gelées ; 4° jus.

Les extraits proprement dits, Liebig, Ramoruie, Brand, Armour, etc., appartiennent à la première catégorie.

Les produits de la deuxième catégorie, tels que Bovril, Vimbos, Borthiuck, Oxine, sont, pour ainsi dire, des solutions médicamenteuses d'une saveur agréable. Ces préparations ont été enrichies par une certaine quantité de matières albuminoïdes, que la coagulation et la pression leur ont enlevées. L'Oxine est, en outre, additionné de produits végétaux.

Les gelées proviennent des parties gélatineuses de la viande aussi bien que de la chair maigre, et souvent ils sont améliorés par l'addition d'extrait.

Il existe encore, sous les noms les plus divers, un grand nombre de jus de viande, dont la couleur rougeâtre prouve qu'ils n'ont pas été soumis à une haute température.

En ce qui concerne la composition chimique de ces différents produits, le petit tableau ci-dessus le renseigne d'une manière générale.

	Procédé Liébig original ou modifié	Bouillons	Gelées	Viande
Eau	16,54	29,14	51,80	89,15
Chlorure de sodium .	3,11	14,12	7,50	0,26
Autres sels	19,63	3,38		1,04
Matière organique .	60,72	53,36	40,70	9,55
Dans la matière organique :				
Albumoses	22 62	28.60	7,0	4.00
Gélatine	0,25	0,56	13,0	1,71
Bases de viande et produits de décomposition	37,85	24,10	14,8	3,84

On ne sait pas exactement l'action physiologique de l'extrait de viande. Pris seul, c'est plutôt un stimulant et il semble agir comme les alcaloïdes du thé et du café. Mais il est certain que l'extrait de viande peut constituer un aliment, un véritable substitut de la viande, s'il est enrichi, pour ainsi dire, par l'addition de matières azotées.

Les principaux centres de fabrication d'extraits de viande sont Chicago, la République Argentine, la Nouvelle Galles du Sud, Sydney et la Nouvelle Zélande. Dans toutes ces régions on procède à peu près de la même manière, mais presque chaque fabricant a son tour de main particulier, quelque légère modification, certains détails opératoires personnels.

L'INDUSTRIE CHIMIQUE DE LA RUSSIE

(*Engineering*, 1898, p. 701)

Les statistiques officielles russes indiquent les progrès réalisés par l'industrie chimique depuis 1880, c'est-à-dire depuis l'époque où le procédé Solvay fut appliqué pour la première fois à Beresnjaki (gouvernement de Perm). Jusqu'à cette date, toute la soude était fabriquée par le procédé Le Blanc ; mais les demandes d'acide chlorhydrique étaient insignifiantes. Actuellement, la société Ljubimow-Solvay possède trois usines produisant annuellement 4 millions 1/2 de pouds de soude, y compris 1 million de pouds de soude caustique (on compte 62 pouds à la tonne).

Les importations de soude en Russie sont tombées de 2 011 000 pouds en 1885 à 887 000 pouds en 1894. On constate une diminution analogue dans les importations des autres produits chimiques, et c'est là un signe certain que l'industrie russe tend à s'affranchir de plus en plus de l'étranger pour devenir tout à fait indépendante.

Toutefois, en ce qui concerne l'industrie de la soude, la diminution si rapide des importations a une raison toute spéciale. La purification de 1 million de pouds de produits pétrolifères par an exige environ 2 millions de pouds de soude caustique pour la même période. Pendant longtemps, les résidus de soude constituaient un sous-produit absolument sans valeur, jusqu'à ce que des procédés perfectionnés aient permis de régénérer la soude par traitement de ces résidus au four à réverbère. A lui seul, le district de Bakou exige 300 000 pouds de soude caustique pour la purification des huiles de naphte, et la moitié de cette quantité est récupérée.

Le sel de Glauber se rencontre en grandes quantités près de Tiflis ; mais jusqu'ici on l'a fort peu utilisé dans la fabrication de la soude Le Blanc. La majeure partie de l'acide chlorhydrique est transformée en chlorure de zinc pour l'imprégnation des traverses de chemins de fer.

La fabrication du chlorure de chaux d'après le procédé Weldon est en progrès ; les importations sont encore considérables, mais elles tendent à diminuer (1 442 000 pouds en 1882 et 890 000 pouds en 1894).

Le nitrate de potasse est fabriqué par décomposition du salpêtre du Chili (nitrate de soude) soit par le carbonate de potasse qui provient en faible quantité de quelques districts de Russie, soit par les sels de Stassfurt. Dans un cas comme dans l'autre les matières premières sont importées. En 1895, on a importé 290 000 pouds de sels de Stassfurt et 510 000 pouds de salpêtre.

Des six manufactures de poudre à canon que l'on compte en Russie, trois appartiennent au gouvernement.

L'industrie de l'acide sulfurique est aujourd'hui indépendante de l'étranger. Les cinq fabriques de Bakou avaient débuté en employant des soufres de Russie, de Corse, et d'Italie. Actuellement, les pyrites de cuivre russes constituent l'unique source d'acide sulfurique et de cuivre pour tout le pays. Une grande partie de l'acide sulfurique employé dans le raffinage des pétroles est récupérée à un état de pureté très suffisant. Récemment on a découvert en Transcaucasie des gisements de soufre assez puissants pour promettre des facilités d'exportation à brève échéance.

L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ne sont encore produits qu'en petite quantité. Néanmoins, les importations sont tombées de 615 000 pouds en 1890 à 19 000 pouds en 1894.

Bien que la Russie ait produit 103 000 pouds de couleurs d'aniline et d'alizarine en 1892, représentant une somme de 2 millions de roubles, les matières premières n'étaient pas exclusivement de provenance russe. Il est à remarquer que l'alizarine russe est préparée au moyen de l'anthraquinone et non de l'anthracène. La Russie possède d'ailleurs des fours à coke munis du système de récupération qui permet de recueillir la benzine, l'anthracène, etc.

On sait que les chimistes russes sont parvenus à extraire certaines matières colorantes des résidus de naphte ; néanmoins, le procédé ne semble pas avoir trouvé jusqu'ici d'application pratique.

Les chromates sont fabriqués à l'usine Ushkow (Jelabuga) par fusion du minerai de fer chromé avec de la soude caustique. La consommation de fer chromé, pour cette fabrication, s'est élevée en 1893 à près d'un million de pouds.

L'outremer russe peut déjà rivaliser avec ceux de l'Europe occidentale.

Il fut une époque où la distillation sèche du bois,

en vue de l'extraction de la créosote, du goudron, de la térébenthine, de l'acide acétique, etc., était une industrie très florissante dans les districts du nord de la Russie. Actuellement cette industrie a notablement rétrogradé ; mais il est à peu près certain qu'avec le développement continuel des voies ferrées elle reprendra son importance première.

La térébenthine russe, bien que de qualité médiocre, est importée en quantités considérables. La térébenthine de bonne qualité est au contraire importée. La même remarque s'applique à la vaseline. Quant à la glycérine russe, elle est maintenant fabriquée à un état de pureté suffisant pour que les importations de ce produit soient devenues à peu près nulles.

SOCIÉTE INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Programme des prix à décerner en 1899.

(*Suite et fin*) (1)

Impression

Métal pour racles de rouleaux. — Médaille d'honneur pour un alliage métallique ou une autre substance propre à servir pour racles de rouleaux, et qui réunisse à l'élasticité et à la dureté de l'acier la propriété de ne donner lieu à aucune action chimique en présence des couleurs acides ou chargées de certains sels métalliques.

Les couleurs chargées de sels de cuivre ou de sels de fer au maximum attaquent énergiquement les racles en acier, et les mettent promptement hors d'état de bien essuyer ; en même temps la couleur se charge de fer, ce qui est souvent un grave inconvénient. D'autres fois l'attaque est beaucoup moins vive ; par exemple quand elle n'est due qu'à la présence dans la couleur d'un excès plus ou moins grand d'acide acétique, ou d'une autre substance douée de propriétés acides faibles. Dans ce cas, le fonctionnement de la racle n'est plus sensiblement entravé ; mais, lorsqu'il s'agit de certaines couleurs absolument incompatibles avec la plus légère trace de fer, le travail n'en est pas moins rendu impossible ; c'est ce qui a lieu spécialement pour les *rouges garance d'application.*

Les racles en composition, qu'on a tenté jusqu'à présent de substituer dans ces différents cas aux racles en acier, résistent suffisamment à ces actions dissolvantes, mais elles sont trop molles et manquent d'élasticité ; aussi s'usent-elles promptement par le frottement contre le rouleau gravé et contre les particules solides qui peuvent se trouver en suspension dans la couleur, d'où résultent des inconvénients encore plus graves que ceux que présentent les racles en acier.

Ce que nous demandons, ce sont des racles qui possèdent à la fois la résistance au travail mécanique des racles d'acier et la résistance aux actions chimiques des racles en composition.

Il y aurait lieu peut-être d'étudier l'influence que peuvent avoir sur les propriétés de l'acier les différentes substances que l'on peut y combiner en petites quantités, le tungstène par exemple.

Des essais ont déjà été faits avec le platine allié à une petite quantité d'iridium ; peut-être qu'en variant les proportions, on pourrait arriver à un meilleur résultat.

Rappelons aussi que, d'après Berzélius, une petite quantité de phosphore combiné au cuivre le rend si dur qu'on peut l'aiguiser et en faire des instruments tranchants ; Berzélius cite même un canif que Hedwig et Hjelm avaient fait faire avec cette combinaison.

Nouvelle brosse fournisseuse pour rouleaux. — Médaille d'argent pour une brosse fournisseuse pouvant avantageusement remplacer celles en crin ou en soie de porc actuellement employées. — Les inconvénients de ces brosses consistent dans le fait qu'elles abandonnent dans la couleur, pendant le travail, des soies qui se logent sous la racle et produisent des accidents d'impression connus sous le nom de traits de racles. — La brosse nouvelle devra ne pas rayer les rouleaux, ne pas s'attaquer au contact de couleurs acides ou alcalines, pénétrer dans la gravure pour la décrasser, se nettoyer facilement à l'eau tiède et son prix ne pas dépasser 100 francs. L'emploi que l'on fait aujourd'hui du caoutchouc comme brosses de lavage permet d'espérer une solution dans cette voie.

Suppression des doubliers. — Médaille d'honneur pour un système permettant la suppression des doubliers dans l'impression avec une économie notable. Ce système devra avoir fonctionné pendant six mois dans un établissement d'Alsace.

L'inconvénient des divers systèmes qui reposent sur l'emploi d'un drap caoutchouté que l'on soumet à un lavage, puis à un séchage soit à l'air chaud, soit sur tambours de vapeur, consiste dans l'impossibilité d'éliminer l'eau interposée dans les fissures du caoutchouc. Sous la pression des rouleaux, cette eau d'interposition s'extravase dans le tissu que l'on imprime et y détermine le coulage des couleurs. Il s'agirait de trouver un enduit au caoutchouc qui fût à l'abri du fissurage, ou un coursier d'une autre nature, n'offrant pas cet inconvénient. — La solution de cette question permettrait à son auteur de concourir pour le prix Emile Dollfus.

Mandrin pour rouleaux de diamètres différents. — Médaille d'argent pour un mandrin s'adaptant facilement à des rouleaux de diamètres différents.

Nouvelle machine à imprimer au rouleau. — Médaille d'honneur pour une nouvelle machine à rouleaux permettant d'imprimer au moins huit couleurs à la fois et offrant des avantages sur celles employées jusqu'à ce jour.

L'impression avec un grand nombre de rouleaux prend tous les jours plus d'extension ; mais, à côté d'une netteté d'impression, d'une exactitude de cadrage et d'un débit de travail que ne possédait en-

(1) Voir *Mercure Scientifique*, Octobre 1898, p. 147.

core aucune machine à imprimer, les machines à rouleaux actuelles, employant exclusivement la gravure en creux, présentent de graves inconvénients.

Les couleurs déposées sur l'étoffe par les premiers rouleaux, avec lesquels elle est en contact, s'écrasent en passant avec une forte pression sur les rouleaux suivants, et se réimpriment successivement sur les parties non gravées de ces rouleaux.

Non seulement ce laminage ternit les nuances et affaiblit beaucoup leur intensité, au point que, pour y parer, il faut recourir à des concentrations dispendieuses ; mais les couleurs ainsi réappliquées sur les rouleaux, étant incomplètement reprises par les contre-racles, vont se mélanger avec les couleurs qui suivent et les souillent à mesure que le travail avance.

La suppression de ces inconvénients, dont la gravité augmente avec la cherté des couleurs-vapeur actuelles, serait un des plus beaux et des plus fructueux succès que la fabrication des toiles peintes pût attendre de la mécanique.

Dans ce but, on avait imaginé des machines à surface, dans lesquelles, soit tous les rouleaux, soit un certain nombre d'entre eux seulement, étaient gravés en relief.

Ordinairement ces rouleaux étaient en bois, et des clichés en métal y étaient fixés. Il est évident que de pareils rouleaux devaient facilement se déranger, et que cette gravure ne pouvait s'appliquer qu'à des impressions très grossières.

Il s'agit donc, pour résoudre la question, de combiner une machine à rouleaux de telle sorte qu'elle soit exempte des inconvénients précités, et qu'elle donne une impression aussi parfaite que celle obtenue avec les machines actuelles à rouleaux gravés en creux.

Cette machine devra pouvoir imprimer au moins huit couleurs et avoir fonctionné dans la Haute-Alsace d'une manière régulière et continue pendant un an au moins.

Fixages et étendages

Décomposition des mordants. — Médaille d'argent pour un mémoire sur cette question : « Quels sont les degrés d'humidité et de chaleur auxquels la décomposition des mordants s'opère le plus rapidement et le plus avantageusement ? »

Régulateur automatique pour étendages. — Médaille d'argent pour un appareil réglant automatiquement la température et l'état hygrométrique de l'air dans les étendages des fabriques d'indiennes.

Le degré hygrométrique se mesurant généralement avec le thermomètre à boule mouillée, le problème se trouve ramené en définitive à la construction d'un régulateur de température. Il existe des régulateurs applicables au chauffage par le gaz ; tel est, par exemple, l'appareil imaginé par M. Bunsen, et qui est d'un excellent usage dans les laboratoires. Il s'agirait de construire un régulateur simple et facile à manier, qui fût applicable au chauffage à la vapeur et à toutes les températures usitées.

Vaporisage

Psychromètre pour cuves de vaporisage. — Médaille d'honneur pour un psychromètre permettant de constater l'état de saturation d'une atmosphère de vapeur confinée à 100°. — Cet appareil, destiné à fonctionner dans des cuves de vaporisage en fer ou en maçonnerie, pourrait être placé de façon à permettre les lectures au travers d'une double fenêtre pratiquée dans la paroi de la cuve, mais il serait préférable que ses indications fussent transmises au dehors par un moyen quelconque.

Mémoire sur le vaporisage. — Médaille d'honneur ou d'argent pour un mémoire traitant toutes les questions concernant le vaporisage des impressions sur coton, laine et soie.

Gravure

Perfectionnements dans la gravure des rouleaux. — Médaille d'honneur ou d'argent pour une amélioration notable faite dans la gravure des rouleaux.

Les concurrents devront indiquer un moyen nouveau d'exécution, produisant sur les méthodes actuelles un avantage notable sous le rapport de l'économie ou de la promptitude d'exécution.

Le choix d'une matière première d'un prix sensiblement moins élevé que le cuivre jaune ou rouge employé aujourd'hui, serait regardé comme satisfaisant à la question.

Les nouveaux procédés indiqués, quelle que soit leur nature, devront avoir reçu la sanction de la pratique.

Manuels pratiques sur la gravure. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur l'un des sujets suivants :

1° Gravure des rouleaux servant à l'impression.

Gravure en creux pour planche plate et rouleau.

Métaux employés, avec leur appréciation, cuivre, laiton, etc., etc.

Différents systèmes de gravure, avec la description raisonnée des machines employées pour chacun.

Décalquage des dessins.

Gravure au burin.

Gravure à l'eau forte.

Machine à guillocher.

Machine pantographique.

Manière de graver les picotages, les fonds, les fondus, etc., pour chacun de ces systèmes.

2° Gravure des planches servant à l'impression.

Gravure en relief pour impression à la planche ou à la perrotine.

Principes de ce genre de gravure.

Mise sur bois, différents procédés.

Différentes espèces de bois employées ; qualités et défauts de chacune.

Outils employés ; leur appréciation.

Gravure en laiton pour picotages et contours.

Gravure à l'alliage fusible ; clichés ; machines à brûler ; différents systèmes ; leur appréciation.

Feutrage des planches.

Dans toutes ces opérations, indiquer, autant que

possible, des recettes sûres et pratiques, des procédés éprouvés et consacrés par l'expérience, en justifiant l'utilité des méthodes suivies.

Actinométrie

Etude complète de l'actinométrie. — Médaille d'honneur pour une étude complète de l'actinométrie.

L'auteur devra passer en revue les différents moyens proposés pour déterminer l'intensité des radiations chimiques du soleil et vérifier dans quelles limites les réactions obtenues sont proportionnelles aux intensités lumineuses mises en jeu. Il devra, en outre, indiquer sous l'impression de quelles radiations se produit chacune des réactions étudiées.

Nouvelle méthode actinométrique. — Médaille d'honneur pour une nouvelle méthode actinométrique offrant sur celles que l'on connaît l'avantage d'une manipulation plus rapide et d'une précision plus grande. On trouvera dans la brochure de M. Radau (*Actinométrie* : — Les radiations chimiques du soleil ; Gauthiers-Villars et fils, Paris, 1877) une revue rétrospective complète de la question.

Electricité

Application de l'électricité à l'impression. — Médaille d'argent pour une application quelconque de l'électricité dans l'industrie de l'impression.

Généralités

Nouveau procédé utile. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, pour la découverte ou l'introduction d'un procédé utile à la fabrication des toiles peintes ou des produits chimiques.

On connaît tout le parti qu'on a tiré des chromates. Un autre sel métallique ne pourrait-il pas fournir aussi des résultats avantageux ?

Nous indiquerons aussi :

1° Un moyen économique de produire l'effet du savon sur les couleurs garancées, par l'emploi d'une substance moins chère ;

2° Appliquer sur toile de coton une nouvelle substance colorante, de quelque nature qu'elle soit, solide aux acides faibles et aux alcalis, au chlorage et à la lumière.

LA CONSERVATION DES ŒUFS

(*U. S. Consular Reports*)

L'agent commercial des Etats-Unis à Freiburg vient de communiquer les résultats d'expériences qui ont été faites dans le but d'étudier le meilleur moyen de conserver les œufs. Vingt méthodes différentes ont été essayées et 400 œufs ont été soumis à l'expérience ; au bout de huit mois ils ont été ouverts.

Un point essentiel en vue du succès de la conservation, c'est d'avoir des œufs frais, et, pour constater l'âge des œufs, les expérimentateurs se sont basés sur le poids spécifique de ces produits, les œufs frais ayant un poids spécifique oscillant entre 1,0784 et 1,0942.

Lorsque l'on plonge des œufs dans une solution de sel (120 gr. par litre d'eau), solution ayant un poids spécifique de 1,073, ils doivent tomber au fond, s'ils sont frais, et surnager, lorsqu'ils sont décomposés.

1° les œufs plongés dans de l'eau salée ont été tous mauvais, non parce qu'ils étaient décomposés, mais parce qu'ils étaient saturés de sel ;

2° œufs enveloppés dans du papier : 80 pour cent mauvais ;

3° œufs plongés dans une solution d'acide salicyique et de glycérine : 80 pour cent mauvais ;

4° œufs frottés avec du sel : 70 pour cent mauvais ;

5° œufs recouverts de son : 70 pour cent mauvais ;

6° œufs enduits d'une solution de glycérine et d'acide salicylique : 70 pour cent mauvais ;

7° œufs recouverts d'une couche de paraffine : 70 pour cent mauvais ;

8° œufs plongés dans l'eau bouillante, pendant 12 à 15 secondes : 50 pour cent mauvais ;

9° œufs traités par une solution d'alun : 50 pour cent mauvais ;

10° œufs mis dans une solution d'acide salicylique : 50 pour cent mauvais ;

11° œufs enduits de verre soluble : 40 pour cent mauvais ;

12° œufs recouverts d'une couche de collodion : 40 pour cent mauvais ;

13° œufs vernis : 40 pour cent mauvais ;

14° œufs enduits d'un vernis mixte : 20 pour cent mauvais ;

15° œufs recouverts de cendres de bois : 20 pour cent mauvais ;

16° œufs traités par l'acide borique et le verre soluble : 20 pour cent mauvais ;

17° œufs traités par le manganate potassique : 20 pour cent mauvais ;

18° œufs enduits de vaseline : tous bons ;

19° œufs plongés dans l'eau de chaux : tous bons ;

20° œufs plongés dans une solution de verre soluble : tous bons.

Les deux dernières méthodes doivent donc être considérées comme les meilleures, mais c'est surtout à la conservation dans une solution de silicate qu'il convient de donner la préférence : le traitement à la vaseline demande trop de temps, l'eau de chaux communique aux œufs une odeur et une saveur désagréables. Cependant, la conservation dans une solution de silicate présente un inconvénient en ce que les œufs cassent facilement quand on les plonge dans l'eau bouillante, mais on peut empêcher, en partie, cet inconvénient, en perforant la coquille au moyen d'une aiguille assez forte.

LE COMMERCE DE L'INDIGO AUX INDES

(*Imperial Institute Journal*).

Le marché de l'indigo a été très mauvais en 1897, et les importations, à Londres, ont été de quatre mille caisses au-dessous de la moyenne.

Pour ranimer quelque peu le commerce on a tenté d'améliorer les qualités de l'indigo et d'abaisser son prix. Ces tentatives sont aujourd'hui d'autant plus

nécessaires qu'un produit artificiel vient d'être lancé dans le commerce par la Badische Anilin und Soda Fabrik.

Ce produit est fabriqué sous forme de poudre et de pâte et il offrirait, sur l'indigo naturel, les avantages suivants :

1° Etant dans un état de division extrême, il permet d'éviter l'opération de la mouture ;

2° Sa grande pureté permet de contrôler plus facilement les cuves et de mesurer, avec exactitude, la quantité d'indigotine consommée ;

3° Son analyse qualitative et quantitative est exempte de difficultés.

Le prix du produit artificiel est déjà à peu près le même que celui de l'indigo naturel, toutes choses égales d'ailleurs, soit environ frs. 21,50 par kilogramme pour 98 % de matière colorante active.

Mais tandis que le nouveau produit se comporte, avec la laine, de la même manière que l'indigo naturel, il n'est pas aussi bon que ce dernier pour l'impression du coton.

L'indigo naturel contient, à côté de l'indigotine, les substances suivantes : l'indirubine, le brun d'indigo, l'indigo-gluten et une certaine proportion de matières minérales (cendres).

La teneur de ces substances varie considérablement d'un produit à un autre ; voici quelques chiffres à cet égard :

Indigotine	20 à 80 %
Indirubine	2 à 10 »
Brun d'indigo	1 à 6 »
Indigo-gluten	2 à 5 »
Cendres	3 à 20 »

L'expérience semble prouver que l'*indirubine* joue un grand rôle comme agent colorant, son absence empêchant la production du bleu d'indigo sur la fibre végétale. En vertu de cette propriété, les indigos rouges, produits riches en indirubine, se vendent à un prix plus élevé, et les indigos de Java, très pauvres en indirubine, ne peuvent être employés pour la teinture du chanvre.

La grande importance de l'indirubine n'a pas échappé à la Badische Anilin und Soda Fabrik, qui recommande l'addition de certaines substances, comme les corps albuminoïdes, la colle et des corps gras.

Ces matières auraient une action plus forte encore que les substances contenues dans l'indigo naturel.

Le produit synthétique se prête aussi très avantageusement à la préparation de l'extrait d'indigo et du carmin d'indigo.

Jusqu'à présent l'indigotier a été un facteur puissant de la richesse des Indes anglaises et les exportations, pour les dernières années, se répartissent de la manière suivante.

1893-94	6,668,905 kilogr.	évalués à	4 crores de roupies
1894-95	8,440,131 »	»	4 3/4 »
1895-96	9,508,926 »	»	5 1/3 »

L'introduction d'un succédané qui pourrait être vendu à un prix plus bas que le produit naturel doit être prise en sérieuse considération par les planteurs indiens.



FER ET ACIER SUEDOIS

(*Iron and Coal Trades Review*).

La production de fer et d'acier, en Suède, a atteint les chiffres suivants, pour les années 1896 et 1897.

	1896 tonnes	1897 tonnes
Fonte	488,400	533,800
Fonte ayant subi un premier affinage	185,500	189,000
Acier Bessemer	115,000	107,500
Acier Siemens-Martin . . .	135,300	160,800

Les fourneaux en activité pendant le dernier trimestre, octobre à décembre 1897, se répartissent de la manière suivante :

Hauts-Fourneaux	111
Fourneaux à charbon de bois . . .	292
Convertisseurs Bessemer	27
Fourneaux Siemens-Martin	38

L'exportation de fer et d'acier de toute espèce a atteint, en 1897, 274.900 tonnes, soit une diminution de 26.500 tonnes sur l'année 1896.

La consommation locale a été très grande durant toute l'année et a pu entièrement contrebalancer la diminution de l'exportation.

LA PRODUCTION DU SUCRE ET DU VIN AU PÉROU

(*Journal of the Society of Arts*).

Parmi les produits agricoles du Pérou, la canne à sucre occupe la première place ; sa culture remonte aux premiers temps de la domination espagnole. Les premières cannes ont été importées du Mexique et plantées dans la vallée de l'Huanuco, et de là cette industrie s'est répandue peu à peu à travers tout le pays.

A juger par les quantités de sucre exportées, la culture de la canne doit avoir acquis une grande prospérité ; tandis que l'exportation n'était, en 1885, que de 44,700 tonnes, elle a dépassé, en 1895, le total de 75.000 tonnes.

La production annuelle des principaux centres producteurs est la suivante : département de Lima, 31.000 tonnes ; la Libertad, 23.000 tonnes ; Lambayeque, 10.000 tonnes ; Huanuco, 11.000 tonnes ; total, 75.000 tonnes.

Dans certaines régions, et tout particulièrement à Montana, la canne est cultivée en vue de la distillation du tafia.

L'introduction de la vigne remonte à l'année 1555, mais ce n'est que dans les vingt-cinq dernières années que la viticulture a pris un très grand développement.

Dans la vallée du Moquegua, 5000 acres sont en culture et produisent annuellement 385.000 gallons de vin et 550.000 gallons d'eau-de-vie (1).

La vallée de Chincha produit 990.000 gallons de vin par an et le département d'Ica en fournit environ 550.000 gallons. A une courte distance d'Arequipa, dans les vallées du Vitor et du Mages, où la viticulture est de date plus récente, la production a déjà

(1) 1 gallon = 4,53 litres.

atteint 88.000 gallons de vin et 176 000 gallons d'eau-de-vie. Les vallées de Locumba Cinto, du Mirabe et de l'Ilabaya jettent sur le marché 88.000 gallons de vin, et ces régions, célèbres pour leur eau-de-vie, en fournissent 66.000 gallons.

Quoique le vin soit vendu à bas prix, la viticulture constitue une industrie très lucrative.

Dans le nord du pays, on produit presqu'exclusivement des vins rouges ; dans le sud, il y a des vins blancs et rouges, mais la consommation de ces derniers est plus considérable.

Les vins rouges ressemblent plutôt aux vins de Mâcon qu'aux vins de Bordeaux, mais il existe aussi une certaine analogie avec les vins du nord de l'Espagne connus sous le nom de « chacoli ». Les vins blancs se rapprochent du « Manzanilla » d'Andalousie.

Jusqu'à présent, l'exportation n'a pas dépassé 110.000 gallons et ces produits sont exclusivement dirigés sur les pays limitrophes.

LES DEPOTS DE CORINDON DE LA PROVINCE D'ONTARIO

(*Imperial Institute Journal*).

Ce n'est qu'à la fin de l'année 1896 qu'on a trouvé, dans le Dominion du Canada, des dépôts de corindon. Ce minéral se trouve abondamment répandu dans sept endroits différents, couvrant un espace d'environ 100 milles carrés et situés entre Carlow et Sébastopol.

Le corindon est surtout employé comme matière polissante, mais il est sur le point d'être totalement remplacé par le carborundum. Aussi l'importance de la découverte de ces dépôts réside-t-elle en ce que le corindon est très riche en aluminium, ce qui permettra probablement de l'employer pour la production de ce métal. En Europe et dans les Etats-Unis, l'aluminium provient principalement de kaolin, de bauxite et de cryolithe, substances pauvres en aluminium en comparaison avec le corindon. Les plus fameuses mines de cryolithe se trouvent au Groënland, où les travaux sont entourés de grandes difficultés ; dans la province d'Ontario, au contraire, les dépôts de corindon sont aisément accessibles et peuvent être exploités toute l'année en même temps que le prix de revient sera bas, vu l'existence d'une grande réserve de force naturelle (eau). D'un autre côté, les puissants cours d'eau qui traversent le pays sont navigables sur toute leur étendue et peuvent conduire la marchandise jusqu'au chemin de fer.

Tout dépend maintenant des résultats que fourniront les recherches en voie d'exécution. Chaque lot du minéral est soumis à un examen approfondi, en vue surtout de déterminer la teneur en corindon et en magnétite.

En moyenne, le minéral renferme 27,94 $^0/_0$ de corindon et 4,64 $^0/_0$ de magnétite.

Il est certain que l'exploitation de ces dépôts sera très fructueuse. C'est ainsi que 45 livres de corindon brut, tamisées, ont donné 5,06 livres, renfermant 71,56 $^0/_0$ de corindon et 22 $^0/_0$ de magnétite ; après élimination de cette dernière, à l'aide d'un aimant, le produit renfermait 91,74 $^0/_0$ de corindon.

LA PRODUCTION DU SEL EN CHINE

(*Journal of the Society of Arts*).

Les régions salifères de la Chine sont situées dans le Szechuen, le Yunnan et le Shansi, mais le centre le plus important se trouve dans le voisinage de Tzé-lin-tsing, à environ 175 milles à l'ouest de Chunking et à une distance égale au sud de Chengtu. C'est un espace triangulaire de 1.500 milles environ. Le nombre de sources, dans cette région, est de douze cents, d'après un rapport officiel, mais il est certain que ce chiffre est bien supérieur, et on l'estime même à cinq mille. Les puits ont, en moyenne, 6 pouces de diamètre et une profondeur variant de 100 à 5.000 pieds ; il y en a un qui est profond de 5.900 pieds.

Le sel qu'on met à jour en Chine est de deux variétés : le sel en gros morceaux et le sel en grains fins. Ce dernier est additionné de farine de haricots pour paraître plus blanc.

Le nombre de districts situés au Szechuen est de quarante environ et la production annuelle y atteint le chiffre de 300.000.000 de livres.

La vente est monopolisée par le gouvernement Chinois et la province de Szechuen seule lui rapporte, de ce chef, au-delà de 500.000 livres sterling.

Le prix du sel, sur le lieu de production même, est d'un quart de denier par livre, mais il faut y ajouter encore une taxe s'élevant à un quart de denier. Ce prix cependant augmente à mesure que l'on s'éloigne des sources dont le sel provient, parce qu'il doit passer, avant d'arriver à destination, par un grand nombre de *likin*, sortes de douanes, dont chacune perçoit des droits spéciaux.

Dans les provinces occidentales, le sel est obtenu par évaporation de l'eau de mer, aussi y est-il moins cher.

La vente du sel est soumise à des licences, mais, une fois obtenue, la licence reste acquise pour toujours, à tel point que le commerce du sel passe de père en fils, quoique la loi ne défende point la cession de la licence à autrui.

Le revenu global que le gouvernement chinois tire de la vente du sel est estimé à 2.185.000 livres sterling et la consommation est évaluée à plus de 3.300.000.000 livres. Depuis la guerre sino-japonaise les taxes ont été élevées et, d'un autre côté, l'importation de sel étranger est rigoureusement défendue. A une certaine époque, le sel a été employé, dans ce pays, en guise de monnaie. A cet effet, le produit a été coulé en blocs et cette opération ne pouvait être faite que par des fonctionnaires spécialement désignés, qui revêtaient chaque bloc du sceau impérial. Un bloc valait deux deniers, quatre-vingts blocs représentaient environ la sixième partie d'une once d'or, de sorte qu'un bloc de sel avait la même valeur que la quatre cent quatre-vingtième partie d'une once d'or.

LA PATE DE BOIS EN SUÈDE

(Foreign Office Annual Series.)

Les exportations de pâte de bois ont à peine atteint, en 1897, le chiffre de l'exercice précédent, ce qui est dû à la destruction complète, par le feu, des établissements de Mackinyra. Il est vrai que ces établissements, ayant été entièrement reconstruits et considérablement agrandis, seront bientôt de nouveau en pleine activité. A part cette cause toute accidentelle, tous les autres ateliers ont bien travaillé et les prix se sont maintenus au niveau normal.

Le commerce de pâte de bois a été, dans ces dernières cinq années, une des principales sources de richesse de la Suède et il est certain que, vu le bon marché des matières premières, cette industrie conservera longtemps encore la place prépondérante qu'elle occupe aujourd'hui.

La Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag vient de décider la construction d'une grande fabrique de papiers à Avarusveden, près de Faben. Dans ce but, la dite Société a fait l'acquisition de deux machines américaines, ayant respectivement 107 et 127 pouces, et de dix-huit turbines américaines développant ensemble une puissance de 12 000 chevaux-vapeur.

LE MONOPOLE DES MATIÈRES EXPLOSIVES EN ESPAGNE

(Foreign Office Annual Series.)

Au mois de juin 1897, les Chambres espagnoles ont voté une loi autorisant la cession du monopole des matières explosives contre un payement annuel de 3,000,000 de piécettes. Aussitôt après la promulgation de cette loi, les monopoleurs ont fait fermer tous les établissements à poudres, à dynamite, etc., et en attendant un arrangement définitif, ils ont élevé le prix de la dynamite n° 3 de 42 piécettes 50 cent. à 75 piécettes, par caisse de 25 kilogrammes. Ils ont, de plus, fourni des vieilles dynamites de qualités inférieures, de sorte que les usines se sont liguées et et ont déclaré les contrats nuls et non avenus.

La question a été alors soumise aux tribunaux et les mineurs viennent d'avoir gain de cause devant le tribunal de la Contencioso; maintenant c'est le tour du Conseil d'Etat de se prononcer.

Dans le cas où le monopole sera annulé, le syndicat des mineurs est décidé à offrir la somme de 3,000,000 de piécettes exigée par le gouvernement et de déclarer libre la fabrication des matières explosives.

LA SOIE JAPONAISE EN EUROPE

(Foreign Consular Reports.)

Les pays séricicoles de l'Europe sont fortement menacés par l'énorme extension qu'a prise, sur les marchés du monde entier, la soie japonaise, et il est infiniment probable que ce développement ira en augmentant sans cesse. L'Europe a, en effet, à compter avec les nouveaux tarifs des Etats-Unis, en vigueur depuis 1897, et c'est surtout la Suisse qui a à souffrir de cet état de choses.

Tandis qu'en 1886, les exportations de soies japonaises ont atteint seulement 3,094.159 de dollars, ce chiffre s'est élevé, en 1896, à 22,916,415 de dollars, et il faut noter que tous ces produits exportés ont été fabriqués à la main. Qu'adviendra-t-il lorsque l'industrie séricicole japonaise sera en possession d'un matériel mécanique perfectionné et pourra livrer alors à la consommation des produits à vil prix? Tous les pays séricicoles sentent déjà les effets désastreux de la concurrence et les inconvénients des tarifs américains, aussi font-ils les plus grands efforts pour conquérir de nouveaux marchés dans les pays d'outre-mer. Déjà quelques-unes des maisons européennes ont établi des centres de production aux Etats-Unis et sont largement représentées au Japon. Il ne reste d'ailleurs, aux producteurs européens, que deux voies à suivre, pour sortir de l'impasse dans laquelle ils se trouvent : établir des manufactures aux Etats-Unis et au Japon ; engager les gouvernements respectifs à imposer des droits d'entrée considérables. Le premier remède compte beaucoup de partisans et il est probable qu'il sera généralement adopté dans un avenir plus ou moins prochain.

LA PRODUCTION DU SUCRE EN ALLEMAGNE

(Foreign Office Annual Series.)

Les prévisions touchant le grand développement de la culture de la betterave, pendant l'exercice 1896-97, ont été confirmées, comme on peut le voir, par le tableau suivant :

Année	Quantité		
	Produite (tonnes)	Exportée (tonnes)	Consommée (tonnes)
1895-1896	1.637,000	958,128	678,872
1896-1897	1,821,223	1,237.521	505,078
Augmentation 1896-1897 .	184,223	279,393	—
Diminution 1896-1897 . .	—	—	173,794

La diminution que l'on constate pour la consommation locale pendant l'exercice 1896-97 n'est pas, à proprement parler, une diminution réelle. Elle provient de ce que de grandes quantités de sucre brut ont été livrées à la consommation avant la clôture de la campagne de 1895-96 et ce dans le but de profiter encore de l'ancienne loi, et, par conséquent, de tarifs plus bas.

La quantité de sucre produit par les différents pays continentaux, pendant la campagne 1896 97, montre une augmentation notable sur les campagnes précédentes. La Russie seule fait exception à ce point de vue.

Pays	1896-1897	1895-1896	1894-1895
Allemagne	1,822.223	1,637,000	1.642,027
Autriche	949.900	781,800	1,043,000
France	703,303	624,900	745,000
Russie	734,400	773.500	595,000
Belgique.	280,000	200.000	252.000
Hollande	156 800	102,000	85.000
Suède.	106,400	79,400	140,000
Autres pays	70,000	60,000	—
Total	4,802,023	4,257,900	4,702,027

La production totale montre ainsi, en 1896-97, une augmentation de 544,123 tonnes, soit 12,5 %, sur la campagne précédente. Le commerce de sucre et l'industrie betteravière représentent une des rares branches qui n'aient pas participé à l'énorme accroissement industriel de l'Allemagne, pendant l'année 1897.

C'est que l'industrie sucrière allemande a à lutter contre des facteurs tout à fait défavorables.

La nouvelle « Börsengesetz », en vigueur depuis le mois de janvier 1897, et la loi dite du « Terminhandel » exercent une action désastreuse sur les transactions de sucre. Des capitalistes allemands ont peu à peu retiré leurs capitaux, et les principaux marchés de sucre sont plus ou moins tombés entre les mains d'étrangers, qui ont été ainsi à même de maintenir les bas prix pendant toute la campagne. La baisse des prix a eu également pour cause une surproduction dans presque tous les pays continentaux et l'incertitude touchant la récolte à Cuba que quelques-uns estimaient à 150,000 tonnes et d'autres à 500,000 tonnes. Il faut citer aussi, comme facteur défavorable pour le marché sucrier allemand, le nouveau tarif des Etats-Unis.

La consommation totale des Etats-Unis est estimée à 2 millions de tonnes par an, pendant que ce pays ne produit lui-même que 40,000 tonnes par an. Suivant le rapport de l'office de statistique de Washington, les Etats-Unis ont importé, depuis le 1er juillet 1896 jusqu'au 30 juin 1897, 2,150,000 tonnes de sucre, contre 1,660,000 pendant l'exercice précédent, ce qui constitue, pour l'année dernière, une augmentation de 490,000 tonnes — fait tout à fait anormal, sans nul doute.

L'Allemagne a exporté aux Etats-Unis, pendant l'exercice 1896-97, 1,511,400 de tonnes, contre 449,920 tonnes en 1895-96, soit une augmentation de 1,061.480 de tonnes.

Au commencement de l'année les prix de sucre brut ont atteint 9 marcs 30 par 50 kilogrammes, au mois d'avril ils sont tombés à 8 marcs 57 pour s'élever de nouveau, au mois de mai, à 8 marcs 83, mais au mois d'août ils sont descendus à 8 marcs 30.

Au mois de septembre, on a pu obtenir 9 marcs, et 9 marcs 57 1/2, novembre-décembre cif Hambourg.

QUELQUES CHIFFRES RELATIFS

A LA PRODUCTION MINIÈRE

Ironmouger.

Pendant l'année 1897, il a été produit, dans le monde entier, 709 400 tonnes métriques de plomb, ce qui constitue le plus haut chiffre atteint jusqu'à ce jour. Les Etats-Unis occupent la première place. comme pays producteur de plomb, avec 176 500 tonnes métriques. L'Espagne arrive ensuite avec 169 000 tonnes métriques, contre 154 000 pendant les deux années précédentes. La production de l'Angleterre est estimée à 60000 tonnes métriques, c'est-à-dire une notable augmentation sur la dernière période décennale.

Au point de vue de la consommation, les Etats-Unis occupent également la première place et ils sont suivis de près par le Royaume-Uni — respectivement 205 839 et 203 334 tonnes métriques, — tandis que l'Allemagne n'arrive que troisième avec 129 898 tonnes métriques.

La consommation du monde entier a été, en 1896, de 726 000 tonnes métriques, de sorte qu'il doit y avoir eu un stock de 17 000 tonnes métriques. Le prix moyen a été de 12 livres, 8 shillings, 9 deniers, contre 11 livres, 5 shillings en 1896.

La production de cuivre a atteint 401 000 tonnes métriques et la consommation totale est évaluée à 401 000 tonnes.

Le Royaume-Uni tient la tête, parmi les consommateurs, avec 105 263 tonnes, les Etats-Unis viennent ensuite avec 96 713 tonnes, l'Allemagne occupe la troisième place avec 89 798 tonnes, tandis que la France n'arrive que quatrième avec 49 868 tonnes.

Mais tandis qu'en comparaison avec 1889, la consommation de l'Angleterre n'a augmenté que de 18,5 % et celle des Etats-Unis de 25,5 %, la consommation de l'Allemagne a presque doublé et celle de la France a quintuplé. Le prix moyen a été de 49 livres, 2 shillings, 6 deniers en 1894.

La production de zinc a été de 436 000 tonnes anglaises, dont 84 000 reviennent à l'Allemagne occidentale, la Belgique et la Hollande, 94 000 à la Silésie et 88 000 aux Etats-Unis.

Parmi les consommateurs, l'Allemagne occupe la première place avec 119 000 tonnes métriques, l'Angleterre et les Etats-Unis arrivant ensuite avec 86 000 et 77 000 tonnes métriques. Cependant la production a dépassé la consommation de 2 000 tonnes métriques. Prix moyen 17 livres, 10 shillings.

L'étain arrive avec 71 092 tonnes métriques, la consommation ayant atteint 75 900 tonnes, dont 24 000 reviennent aux Etats-Unis, 15 000 à l'Angleterre et 2 500 à l'Allemagne.

Le prix moyen a été de 61 livres, 7 shillings, 9 deniers contre 59 livres, 10 shillings en 1896, 93 livres, 7 shillings, 6 deniers en 1892 et 117 livres, 10 shillings en 1888.

Les données relatives au nickel manquent encore, mais il est certain que la production de ce métal a été plus grande qu'en 1896.

La production de l'antimoine a presque doublé : 3 414 tonnes métriques contre 1 789 en 1896.

La production du mercure a été très faible, mais comme pour le nickel, les chiffres exacts manquent encore. La diminution de la production américaine est compensée par l'augmentation de la production espagnole, et le prix moyen obtenu en 1897 est supérieur à celui de 1896.

Les données relatives à l'aluminium montrent que son prix est quatre cent fois moindre que lorsqu'il a été jeté sur le marché pour la première fois.

LE CAOUTCHOUC DE L'AMAZONE

(*The Journal of the Society of Arts*).

La quantité de caoutchouc de l'Amazone, exportée du Para, de Manaos, de la Bolivie et du Pérou, pendant l'exercice de 1897 finissant le 30 juin (12 mois), s'est élevée à 22.216 tonnes, dont 12.368 ont été envoyées en Europe et 9.848 aux Etats-Unis. Pendant la même période, la récolte de ce produit a fourni 22.315 tonnes, dont 9.100 tonnes reviennent à l'Etat de Para seul. La quantité de caoutchouc de même provenance, exportée pendant l'année 1896, a été de 21.597 tonnes, dont 12.552 en Europe (10.637 Royaume-Uni et 1.905 France), pendant que la quantité exportée en 1897 (1er janvier au 15 décembre s'est élevée à 20.554 tonnes, dont 9.726 tonnes seulement ont été dirigées sur l'Europe et 10.828 sur les Etats-Unis.

La valeur du caoutchouc exporté du Para pendant l'année 1896-97 est représentée par la somme de 1.977.596 livres sterling et les taxes perçues par le gouvernement s'élèvent à 415.295 livres.

Tout le trafic entre les Etats baignés par le fleuve des Amazones et les Etats-Unis est fait par des navires battant pavillon anglais et tout le caoutchouc acheté par les Etats-Unis est payé par l'intermédiaire de banques anglaises ; il y en a trois au Para. Une compagnie anglaise — The Amazen Steam Navigation Company of London — possède une flotille de 35 navires destinés au fleuve des Amazones.

Plus de cent bâtiments appartiennent à des armateurs indigènes établis à Para et la plupart de ces navires ont été construits en Angleterre, un petit nombre seulement provient des Etats-Unis, de France et d'Allemagne, mais c'est à l'Angleterre que les négociants de Para, du Manaos et d'Iquitos s'adressent de préférence.

Les meilleures qualités de caoutchouc proviennent des régions baignées par le fleuve des Amazones, et, suivant l'avis des hommes compétents en la matière, il n'y a aucune crainte que la production cesse jamais. Distances et cataractes n'y sont pas considérées comme des obstacles insurmontables ; bien souvent, le produit doit parcourir un espace de 6.000 milles avant d'arriver à Para, et lorsque des cataractes rendent, à certaines places, la navigation impossible, on retire les canots et leur contenu et on les pousse le long des rives, jusqu'à ce que le cours d'eau devienne

de nouveau navigable. Il est évident que ceci cause une perte de temps et des frais supplémentaires, mais on a constaté que le caoutchouc ayant fait un long voyage est meilleur lorsqu'il arrive à destination qu'au moment où il a été récolté. Aussi ce produit atteint des prix plus élevés que celui récolté dans les régions avoisinant l'embouchure du fleuve.

LES INDUSTRIES EN SIBERIE

(Board of Trade Journal.)

L'industrie de la distillerie est principalement concentrée dans le gouvernement d'Irkoutsk et dans la région transbaïkalienne. Cette industrie manque totalement dans le gouvernement d'Yakoutsk. La Sibérie occidentale possède vingt-et-une distilleries, dont neuf se trouvent dans le gouvernement de Tobolsk, onze dans le gouvernement de Tomsk, et une dans le district de Semipalatinsk. La Sibérie orientale compte vingt-deux distilleries, il n'y en a qu'une seule dans les régions du littoral.

L'industrie de la bière et de l'hydromel est assez prospère. Il y avait, en 1895, soixante-sept brasseries, dont dix-neuf produisaient également de l'hydromel. Les principales brasseries se trouvent à Tomsk, Yenisseisk, Tobolsk, Irkutsk et Akmolinsk. Le débit total est estimé à 375 000 vedros de bière et 75 000 vedros d'hydromel (1 vedro équivaut à environ 14,5 litres). Mais la production locale ne peut satisfaire à la demande, de sorte que différentes boissons spiritueuses, telles l'eau-de-vie et la vodka, sont importées de la Russie d'Europe.

L'industrie sucrière est une entreprise toute récente. La première fabrique a été inaugurée en 1890, et, pendant cette année, 8 450 puods seulement de betteraves ont été travaillés ; mais en 1891, ce chiffre est

monté à 92 000 pouds et 5 850 pouds de sucre blanc ont été produits.

L'industrie des allumettes devient de plus en plus étendue et prospère. Il y avait, en 1894, onze fabriques, dont huit dans la Sibérie occidentale et trois dans la Sibérie orientale.

La production annuelle atteint :

Sibérie orientale, allumettes avec phosphore .	430,000,000
» » » sans » .	12?,000,000
» occidentale, alumettes avec phosphore.	5,000,000.000
» » » sans » .	50,000,009

Les principales fabriques se trouvent à Tobolsk, Tomsk et Irkutsk.

Il existe encore d'autres industries, exemptes de tout impôt. Les voici. :

	Nombre d'établissements
Peaux, tanneries.	310
Métaux	16
Moulins	384
Suif et savon	104
Scieries	6
Bougies (suif et cire)	21
Briqueteries et fours à chaux	35
Porcelaine, faïence et verre	12
Toiles, laverie de laine, feutre	18
Sel	14
Mélasses	12
Produits chimiques, Vinaigre	4
Corderies	5
Huileries et fromageries	35
Papier à écrire	3

La plupart de ces industries ne travaillent que sur une petite échelle, de sorte que la production totale atteint à peine 10 millions de roubles. La première place appartient aux moulins (environ 45 %), ensuite vient l'industrie du cuir et des peaux, et la troisième place revient à l'industrie du suif.

BIBLIOGRAPHIE

Les Ballons-Sondes et les Ascensions Internationales, par Willfrid de Fonvielle, secrétaire de la Commission Internationale d'Aéronautique, précédé d'une *Introduction* de M. Bouquet de la Grye, membre de l'Institut, président de la Commission scientifique d'Aéronautique de Paris, 2e édition, in 18 jésus, avec figures, 1899, 2 fr. 75. Librairie Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris.

A la suite du Congrès d'Aéronautique de Strasbourg et des dernières expériences simultanées, M. W. de Fonvielle vient de publier à la Librairie Gauthier-Villars une seconde édition des *Ballons-Sondes et des Ascensions Internationales*.

Dans cet Ouvrage se trouve un exposé complet de ces grandes opérations aérostatiques dans lesquelles la France, la Belgique, l'Allemagne, l'Autriche et la Russie ont mis en commun leurs efforts pour pénétrer le secret de la constitution de la haute atmosphère, et qui seront reprises sur une immense échelle au Congrès de l'Exposition de 1900.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE NOVEMBRE 1898
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

De l'hystérectomie abdominale totale et partielle (supra-vaginale) ; par le Prof. Terrier.

Observations cliniques sur la peste ; par Lévine.

Physiologie Pathologique :

La formation de l'acide urique et ses rapports avec la goutte ; par le Dr Schmoll.

Pathologie interne :

Névrite goutteuse ; par le Prof. Erstein.— Lévine : Des pneumonies à streptocoques. — Teixidor Sunol : Spondylose risomélique.— Dr Lacerda : Sur la fièvre jaune à Rio-de-Janeiro.

Thérapeutique :

Formaline dans le cancer inopérable ; par le Prof. Bayer.

Sociétés savantes :

Société de Chirurgie ; par le Dr Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1898
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 178

Les savons antiseptiques ; par M. S. Rideal 179

L'industrie de la paille en Allemagne . . 180

La viticulture en Russie 180

La culture de la morue et du homard aux Etats-Unis 181

Récipients émaillés pour industries chimiques ; par Danto-Rogeat. 181

Le charbon en Asie Mineure 181

Les mines de l'Ethiopie 182

Grès artificiel en Belgique 182

La production minière de la Turquie . . 183

La production du sulfate d'ammonium . 183

Bibliographie 183

Energétique musculaire ; par F. Laulanié, professeur de physiologie à l'Ecole vétérinaire de Toulouse, avec une préface de M. Chauveau. 183

Compte rendu sommaire 183

Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique ; par Duhem, professeur de physique théorique à l'Université de Bordeaux 183

Les engrais et les amendements ; par E. Roux 184

Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires médicamenteuses et commerciales avec l'indication des moyens de les reconnaître ; par le Dr Héret, pharmacien en chef de l'Hôpital Trousseau 186

Annonces 184-188

Table alphabétique des matières contenues dans le *Mercure Scientifique* (année 1898). I

Table des auteurs. III

LES SAVONS ANTISEPTIQUES

Par **M. S. Rideal.**

(*Pharmaceutical Journal*).

Nos connaissances de l'action des différents produits antiseptiques se sont considérablement accrues dans ces derniers temps, et cependant on n'apporte que peu de soins à la fabrication des savons dits antiseptiques.

Bien des savons de ce genre ont été lancés dans le commerce, et, quoique leur efficacité comme produits germicides soit fort problématique, ils ont rapidement conquis la faveur du public.

Cette circonstance est due, en partie, à ce qu'un grand nombre de matières antiseptiques, très actives quand elles sont employées seules, perdent totalement leurs propriétés bactéricides, quand elles sont incorporées dans les savons.

D'un autre côté, en employant les savons antiseptiques, les conditions sont tout autres que lorsqu'on fait usage de l'antiseptique seul ; le contact entre le corps à désinfecter et la matière active est beaucoup plus court, et le volume d'eau est beaucoup moindre.

Le corps gras qui entre dans la composition du savon joue également un grand rôle au point de vue du pouvoir antiseptique de ce produit. C'est ainsi que la présence d'huiles ou de graisses libres entrave manifestement l'action germicide. Koch, le premier, avait prouvé que l'acide phénique dissous dans l'huile d'olive, l'huile phéniquée, ne possède aucune propriété antiseptique, et Lenti, s'appuyant sur de nombreuses observations, avait conclu que les substances grasses constituent de mauvais véhicules aux matières désinfectantes ; elles empêchent l'action germicide du chlorure mercurique, de l'acide phénique, et d'un grand nombre d'autres corps. Breslauer, à son tour, a récemment fait une série d'essais avec différentes substances, telles que le chlorure mercurique, l'acide borique, le nitrate argentique, etc., d'une part, et l'huile d'olive, la vaseline, la lanoline d'autre part. Il a trouvé que la lanoline donne les meilleurs résultats, tandis que les différentes bactéries vivent plus longtemps dans les graisses et les huiles libres que dans les solutions aqueuses. Jicario avait signalé, dans les graisses, la présence fréquente de germes pathogènes, d'où la nécessité de stériliser, par la chaleur, les corps gras destinés à la fabrication d'onguents et de savons.

En ce qui concerne les agents chimiques employés dans la fabrication de savons médicinaux, il convient de dire que les acides et les halogènes libres ne peuvent recevoir aucune application pratique. Les premiers sont neutralisés par l'alcali ou précipités par l'acide gras, les derniers se combinent immédiatement au corps gras et forment des combinaisons insolubles.

Les hypochlorites alcalins peuvent être utilisés, jusqu'à un certain point, mais leur action désinfectante est beaucoup plus faible que celle du chlore libre. Les combinaisons oxygénées du brome et de l'iode ne semblent pas avoir été étudiées à ce point de vue spécial, mais un grand nombre de composés organiques bromés et iodés ont été essayés, et il semble que certains d'entre eux sont fort efficaces ; malheureusement la plupart exercent une action irritante sur la peau, et, en outre, presque tous possèdent une odeur désagréable.

Les fluorures et les silico-fluorures ont été introduits par Thompson sous le nom de « Salufer ». D'après cet auteur, une solution de silico-fluorure sodique est plus active qu'une solution de sublimé au millième.

Le soufre et les sulfures alcalins s'incorporent facilement dans les savons, et depuis très longtemps déjà ces agents sont largement employés dans le traitement des maladies de la peau. Mais le soufre étant insoluble dans l'eau, son action est très lente ; les sulfures alcalins sont très caustiques. Récemment on a proposé, pour incorporer le soufre dans les savons, l'emploi de l'ichthyol et du sphagnol, mais les savons ainsi préparés dégagent peu à peu de l'hydrogène sulfuré, et ils n'ont pu tenir longtemps le marché.

Les savons à l'acide borique n'ont aucune valeur, l'acide étant rapidement transformé en borate sodique.

Les sels métalliques ne peuvent être introduits dans les savons qu'en petites quantités, parce que tous, à l'exception des sels alcalins, sont précipités et deviennent ainsi insolubles dans l'eau.

Le grand pouvoir bactéricide des sels de mercure a tout naturellement fait naître l'idée de les utiliser pour la préparation de savons médicinaux, mais il était difficile d'empêcher la formation d'oléate mercurique insoluble, dont l'action germicide est nulle. Aussi ces sels sont introduits dans un savon neutre pendant l'opération du rabotage, c'est-à-dire qu'ils sont introduits à sec, ce qui conserve leur nature chimique propre et leurs propriétés premières.

Il existe des savons au sublimé, au sublimé ammoniacal, etc., et ces agents se trouvent soit seuls, soit en mélange avec le β-naphtol, l'eucalyptol et le salicylate de méthyle.

L'iodure potassico-mercurique a un pouvoir germicide plus grand encore que le sublimé. Ce composé peut-être facilement incorporé dans la pâte, et lorsqu'on dissout le savon il n'y a point de dépôt d'une combinaison de mercure quelconque. On prend ordinairement 1 à 3 parties d'iodure mercurique et 1 à 3 parties d'iodure potassique pour 100 parties de savon.

On peut dire, d'une manière générale, que les savons médicinaux à base d'un sel métallique, c'est-à-dire des savons renfermant le métal à l'état d'oléate, sont rapidement absorbés par la peau, et leur emploi est tout indiqué lorsqu'il s'agit d'obtenir un effet interne ; mais dans le cas d'une action désinfectante locale ces savons ne conviennent guère. Ici on se servira avec avantage, soit d'un mélange renfermant l'iodure potassico-mercurique, soit d'un savon contenant de l'oléate zincique.

Les savons à l'acide phénique, au thymol, au nisol, etc., renferment ordinairement 10 % de matière active et c'est précisément cette grande teneur qui les rend quelque peu efficaces. Mais dans ce cas, l'odeur qu'ils dégagent est très prononcée, ce qui fait que leur emploi est limité. Il existe, dans le commerce, un grand nombre de savons phéniqués, crésotés, etc. dits « sans odeur », mais alors la proportion de substance antiseptique et si minime que ces savons n'ont aucune valeur, au point de vue du pouvoir germicide.

La force antiseptique des huiles essentielles a été fortement exagérée, et, pour que ces substances produisent une action efficace, il faut les employer en trop forte proportion, ce qui détermine une violente irritation de la peau.

L'INDUSTRIE DE LA PAILLE
EN ALLEMAGNE

(*Journal of the Society of Arts*).

L'industrie de la paille est très florissante en Allemagne et elle y occupe des milliers d'ouvriers. La paille, qui autrefois ne servait que comme combustible et comme litière, est transformée aujourd'hui, par l'ouvrier allemand, en objets jolis et élégants. C'est par millions que l'Allemagne envoie dans toutes les parties du monde ces objets : plateaux, paniers, corbeilles, boites, cassettes, tables, éventails, chapeaux, casquettes, paillassons, etc.

Les meilleures qualités de paille proviennent de la Toscane et ce sont surtout les chaumes du seigle et du blé qui sont utilisés ; ils sont connus sous le nom de *grano marruole* ou graine de mars, parce que c'est au mois de mars que la graine est mise en terre. Au mois de juin, la plante, ayant atteint une longueur de 18 à 20 pouces est coupée.

Les chaumes sont réunis en bottes et exposés au soleil ; ils sont conservés ensuite, dans un endroit sec, pendant un an ou deux, mais avant d'être travaillées, les bottes sont exposées, pendant trois nuits, a l'action de la rosée, et à l'action du soleil pendant trois jours.

De cette manière la paille, primitivement verte, acquiert une belle coloration jaune d'or pâle. C'est à ce moment que les épis et les racines sont enlevés et que les tiges sont classées, suivant leur longueur, en trois catégories et réunies de nouveau en bottes. Celles-ci sont plongées dans l'eau, égouttées et placées dans une position verticale, dans une pièce hermétiquement close, au milieu de laquelle se trouve un brasier à soufre. Le soufre est renouvelé tous les soirs, jusqu'à ce que la paille soit devenue d'un beau blanc.

Ce procédé n'est pas suivi seulement en Toscane, mais encore dans la Lombardie, en Suisse et en France, mais la paille italienne est beaucoup plus forte et plus belle que la paille suisse ou française.

En Italie, la paille est façonnée à l'état tel quel, en Suisse et en Allemagne elle est encore fendue. En Saxe, la paille brute est soumise à neuf opérations différentes. Tout d'abord les tiges sont forcées à passer à travers un instrument à dents, jusqu'à ce que les racines, les épis et les feuilles soient enlevés ; elles sont alors réunies en faisceaux, débarassées de leurs nœuds et coupées en trois parties.

La partie supérieure, c'est-à-dire la partie la plus mince, a la plus grande valeur. A ce moment, la paille est humectée et placée, pendant 24 à 30 heures dans la partie supérieure d'un appareil à deux compartiments superposés. Dans le compartiment inférieur on brûle du soufre, dont les vapeurs passent, à travers une centaine de petits trous, dans le compartiment supérieur et y blanchissent la paille humide. Après cette opération, la paille est triée et fendue à l'aide d'un instrument spécial : elle est alors prête à servir.

Il existe, en Allemagne, un grand nombre d'écoles spéciales destinées à former des ouvriers aptes et habiles, au point de vue de l'industrie de la paille, et ces établissements rendent de grands services à l'industrie en question. En Saxe seule il existe six de ces écoles.

LA VITICULTURE EN RUSSIE

(*Journal of the Society of Arts*).

Quoique les récoltes des dernières années aient été peu abondantes, — circonstance due aux conditions atmosphériques peu favorables et aux ravages du phylloxera — la viticulture a fait, en Russie, d'énormes progrès depuis une quinzaine d'années. Limitée au début à la partie sud-est de la Crimée, la culture de la vigne est actuellement introduite dans les provinces de Kherson et de Pidolie et en Bessarabie. Certaines plantations, celle du prince Tronbetckoï notamment, couvrent un espace de 500 acres. C'est surtout dans le gouvernement de Bessarabie que les progrès réalisés sont les plus marqués, tant au point de vue du terrain en culture, qu'au point de vue des vins produits. Il n'y avait, en 1893, que 108.000 acres en culture, tandis qu'en 1897 ce chiffre s'est élevé à 175.000 acres. En outre, les vins produits dans cette région étaient tous, il y a quelques années encore, de qualité très inférieure, mais à l'heure actuelle, ces vins ont acquis une réputation bien méritée, et il ne le cèdent en rien aux bonnes marques occidentales, sur lesquelles ils ont l'avantage du bas prix. Les vins rouges de Bessarabie ont toutes les qualités des vins de Bourgogne, les vins blancs se rapprochent des vins du Rhin, et il est certain que, dans un avenir plus ou moins rapproché, les marchés vinicoles de l'Europe auront à compter avec les vins russes.

Le développement de la viticulture a eu pour conséquence immédiate l'établissement de deux fabriques de champagne à Odessa. Une de ces fabriques ne marche pas encore, mais l'autre travaille dans les conditions les plus favorables, et les vins de champagne produits luttent fort avantageusement contre les champagnes français.

LA CULTURE

DE LA MORUE ET DU HOMARD

AUX ETATS-UNIS

(Journal of the Society of Arts).

Dans la seconde moitié de l'année 1895, on a inauguré, à Ten Pound Island, baie de Massachusetts, un nouvel établissement pour la culture artificielle d'œufs de poissons. Durant l'automne de l'année 1897, on avait placé dans l'eau plus de 60.000.000 d'œufs de morue, et, à la fin de l'année, 30.000.000 d'œufs à peu près n'étaient pas encore éclos. C'est que le nombre d'œufs éclos est beaucoup plus grand au commencement de la saison propice qu'à la fin.

Les poissons capturés sont soigneusement examinés, et lorsqu'ils sont jugés bons, ils sont dépouillés de leurs œufs. Ceux-ci sont placés dans des jarres et dirigés sur Ten Pound Island, où l'on obtient de bons résultats, quoique les œufs soient plus ou moins endommagés pendant le trajet. Là ils sont placés dans des caisses spéciales munies de petites ouvertures, à travers lesquelles passe continuellement un courant d'eau de mer, de telle sorte que la température soit, autant que possible, la même que dans l'océan. Aussitôt que les œufs sont éclos, les jeunes poissons sont lâchés dans la baie de Massachusetts, et, à partir de ce moment, ils doivent pourvoir eux-mêmes à leur existence. Les résultats obtenus de cette manière ont dépassé toute attente. Il y a quelques années encore, on avait capturé un si petit nombre de morues que la pêche en est devenue peu lucrative, mais actuellement ce poisson est très abondant et sa pêche constitue le gagne-pain d'un très grand nombre de personnes.

Après la saison des morues, les fonctionnaires consacrent tous leurs soins à la culture du homard. Mais il paraît que, pour une raison ou pour une autre, les pêcheurs de homard suivent avec indifférence, sinon avec hostilité, ces intéressantes expériences.

La propagation artificielle du homard ne semble pas devoir être couronnée de succès, malgré la promulgation de lois spéciales, défendant la pêche de ce crustacé pendant certaines époques de l'année.

RÉCIPIENTS EMAILLÉS

POUR INDUSTRIES CHIMIQUES

Par **M. Danto-Rogeat**

On emploie de plus en plus à ce jour les récipients émaillés qu'on utilise pour de nombreuses réactions. Les émaux de revêtement doivent avoir des qualités multiples : ils doivent être inattaquables aux acides et aux alcalis, ils doivent, en outre, présenter une grande adhérence aux parois du récipient sous toutes les conditions de température.

Cs dernier point est le plus délicat et il ne paraît pas avoir été toujours résolu.

Le seul métal qu'on puisse employer pour le récipient est la fonte non seulement pour sa résistance et son étanchéité, mais encore pour son faible coefficient de dilatation linéaire qui varie de 0,000,009,85 à 0,000,011. Si l'on considère que, pour rester inattaquables, les émaux doivent être constitués exclusivement de pierres (coefficient de dilatation linéaire variant de 0,000,004,5 à 0,000,011,7) et de matières vitreuses (coefficient variant de 0,000,007,75 à 0,000,010,0), on voit qu'un choix judicieux des éléments peut permettre à des mains habiles de produire des émaux dont le coefficient de dilatation linéaire soit exactement égal à celui de la fonte ; d'où adhérence parfaite à toutes les températures.

Mais ce problème qui semble si simple est en réalité très complexe par suite des nombreuses préparations et tours de main qu'il exige.

Sur ce point, l'industrie française n'a pu encore être égalée. Toute la grande industrie chimique, tant française qu'allemande, est aujourd'hui tributaire de la France, et les efforts tentés pour détrôner cette supériorité sont restés vains. Il était important de le constater.

LE CHARBON EN ASIE MINEURE

(The Enginering and Mining Journal).

Le charbon se rencontre presqu'exclusivement dans la région houillère d'Eregli, sur la mer Noire. Cette région a été découverte en 1837, mais ce n'est qu'en 1844 qu'elle a été mise en exploitation, et, jusque dans ces derniers temps, le débit total a été utilisé par le ministère de la marine.

La composition du charbon d'Eregli est la suivante : 60,26 °/₀ de charbon fixe (coke) ; 30,90 °/₀ de matières volatiles ; 4,69 °/₀ de cendres et 0,094 de pyrites. Une autre variété de charbon, provenant de Kezli, petite localité située sur la mer Noire, au nord-est d'Eregli, a donné les chiffres suivants : 81,51 °/₀ de carbone ; 8,70 d'oxygène ; 4,99 d'hydrogène ; 4,25 de cendres et des traces seulement de soufre.

La plus grande partie du charbon exploité à Eregli convient aux hauts fourneaux, aux fours à coke et aux usines à gaz ; on y trouve aussi une variété de houille grasse à longue flamme.

Une société française a tout récemment repris la concession pour une période de 42 ans, avec le droit de s'approprier toute nouvelle mine qui serait découverte dans la région concédée. La société des Mines d'Heracléa dispose d'un capital de 10.000.000 de francs, et les terrains qu'elle a acquis s'étendent sur un espace de 5.000 acres, pouvant produire, estime-t-on, 600 millions de tonnes de charbon. Les puits de cette Société ont fourni, pendant la seconde moitié de 1897, 10.000 tonnes par mois, mais il est certain que la production pourra être doublée, aussitôt que les fours à coke et les établissements à briquettes, actuellement en voie de construction, auront été terminés. Le prix du charbon d'Eregli est de 9 francs la tonne, livré à

Songuedak, et de 14 francs, livré à Constantinople. Le gouvernement turc accorde également certaines facilités aux autres compagnies houillères représentées dans le bassin d'Eregli : diminution des taxes d'exportation, réduction de frais de transport, et surtout obligation aux pouvoirs publics et aux lignes de navigation turques de donner la préférence aux charbons d'Eregli.

Le grand avantage de la région houillère d'Eregli réside dans sa position géographique très favorable à proximité de la Mer Noire, le charbon pouvant facilement être transporté aux centres de consommation.

Il existe aussi, en Asie Mineure, de nombreux dépôts de lignite, mais, dans la plupart des cas, ils sont si peu étendus que leur exploitation ne semble pas présenter de chances de succès. Néanmoins, vu la rareté du bois dans les régions montagneuses et éloignées de la mer, ces dépôts acquerront, sans nul doute, une certaine importance au point de vue de la consommation locale, mais le commerce d'exportation ne pourra vraisemblablement pas se faire. Déjà actuellement, les nombreuses soieries de Kompleï et de Biledjik emploient la lignite en guise de combustible, et elles ont ressuscité ainsi une ancienne branche de l'industrie locale.

LES MINES DE L'ETHIOPIE

(*The Engineer*).

Près d'Okfeltela à deux jours de Vitch, se trouve une houillère, Eliassaguer. Mais jusqu'ici personne n'a manifesté le moindre désir d'exploiter cette mine, d'autant plus que les indigènes emploient le bois, particulièrement le bois d'olivier, très abondant dans les immenses forêts de cette région. Il en est de même des mines d'or des provinces de Gallas, mines que les indigènes traitent avec la même négligence que les mines de charbon. Mais, en revanche, le sel joue un rôle prépondérant dans les transactions commerciales de ce pays. Ce produit ne constitue pas seulement un condiment très recherché, mais il est employé encore en guise d'argent, le seul argent monnayé, dans ce pays, étant le talari. C'est un thaler en argent, frappé à Trieste, à l'effigie de Marie-Thérèse d'Autriche, et sa valeur est de 25 francs environ. Le sel est importé dans les provinces de Gallas, et il provient d'une roche située dans l'Ethiopie septentrionale. Il est façonné en blocs durs, ayant 8 pouces en longueur, 1 pouce 1/2 en largeur et autant en épaisseur ; la valeur de ces blocs varie d'un district à un autre, 8 à 12 blocs équivalant à un talari.

A Tinfani, situé dans la même région, se trouve une haute montagne en fer à cheval, montagne qui domine le pays de Berbecha. Tinfani est, en réalité, le nom de sources d'eaux minérales chaudes, connues depuis longtemps, et c'est là que des mines de fer ont été découvertes. L'outillage employé est fort rudimentaire et primitif, et les mines sont à découvert telles qu'une carrière. De prime abord, ces mines paraissent être très riches, mais leur productivité n'est pas encore bien connue. Les indigènes procèdent de la manière suivante, pour extraire le fer. Ils construisent un four à vent en argile et lui donnent la forme d'un entonnoir, d'une capacité de neuf à onze gallons environ ; quatre soufflets, actionnés par deux ouvriers, sont mis en communication avec la partie inférieure de l'entonnoir. Lorsque le four est bien allumé, l'entonnoir est rempli de minerai réduit en fragments et intimement mélangé avec du charbon de bois ; un couvercle métallique ferme l'ouverture du four, ne laissant que la place nécessaire à la sortie des produits de la combustion. Cette méthode ressemble fortement à la méthode catalane. Sous l'action du feu, le minerai se ramollit et forme, avec le charbon, une sorte de pâte, mais il n'atteint jamais l'état liquide, la chaleur n'étant pas assez intense. Le produit résultant de cette fusion imparfaite est alors retiré du four, refroidi, réduit de nouveau en fragments et soumis, une seconde fois, à l'action du feu. Cette seconde opération ne diffère pas sensiblement de la première, si ce n'est que les soufflets, au lieu d'agir par la partie inférieure du four communiquent avec la partie supérieure. La pâte de la seconde fusion est coulée sur une pierre plate, et frappée, d'abord très doucement, ensuite fortement : de cette manière une sorte de scorie se détache facilement. Le métal est coulé en larges pains minces et le fer, obtenu par ce procédé primitif, est de qualité supérieure et très pur.

Tout le combustible usité pour le chauffage des fours, et, en général, pour tous les usages, est uniquement constitué par du bois, et comme il n'est point employé rationnellement et économiquement, les forêts s'éclaircissent peu à peu : déjà toute une forêt d'oliviers gigantesques a disparu dans le voisinage de Tinfani. Il est évident que, de cette manière, il y aura, dans un avenir très rapproché probablement, pénurie de métal par suite du manque de combustible.

Néanmoins, la quantité de métal extrait de ces mines est très considérable, pour le moment, et on en fait à Tinfani même les objets les plus variés : mors, étriers, charrues, armes blanches, etc.

GRÈS ARTIFICIEL EN BELGIQUE

(*The Engineering and Mining Journal*).

Le grès artificiel fait à Uccle-Calewet, Belgique, est un silicate de chaux, obtenu probablement dans les mêmes conditions qui avaient présidé à la formation du grès naturel, c'est-à-dire la présence d'eau chaude et une forte pression.

Pour fabriquer ce grès artificiel, on fait un mélange intime de 80 parties de sable grossier, très propre et bien sec, et de 20 parties de chaux hydraulique, réduite en poudre fine et parfaitement sèche. Ce mélange est jeté dans une caisse en fer, que l'on introduit dans une chaudière remplie d'eau chaude et fermant hermétiquement. Là, il séjourne soixante-

douze heures, sous une pression de six atmosphères et à une température de 165°C. On vide alors la chaudière, et l'on trouve, dans la caisse, un bloc de grès, en tout semblable au grès naturel, tel qu'il sort de la carrière, mais ayant sur lui l'avantage d'une homogénéité parfaite. Ce grès artificiel est si mou, au moment où il vient d'être retiré de la caisse, qu'il peut être coupé au canif, mais, exposé à l'action de l'air atmosphérique, il durcit rapidement et acquiert une solidité considérable.

Il résulte de nombreux essais faits à l'Arsenal des Constructions de Malines que le grès artificiel ne peut être brisé que par une pression supérieure à 400 kilos par centimètre carré, qu'il n'est point altéré par le froid et qu'il n'absorbe pas plus de 6 à 7 % d'eau, même après une dessiccation prolongée. Le grès artificiel est quatre fois plus résistant que la pierre de taille française, et il atteint presque les propriétés du fameux granit de Gobestange, dont il a, du reste, l'apparence et la couleur.

Le grès artificiel peut être produit à raison de dix centimes par pied cube, y compris tous les frais ; il est ainsi de moitié moins cher que la pierre de taille française, et résiste mieux que cette dernière, à l'action des agents atmosphériques. On peut lui communiquer, en outre, les teintes les plus variées.

LA PRODUCTION MINIERE DE LA TURQUIE

(Engineering and Mining Journal).

Le ministère de l'Agriculture, des Mines et des Forêts de l'Empire turc vient de publier des données relatives à la production de ce pays en 1897. C'est le premier travail de ce genre et, à ce point de vue, il est doublement intéressant. Voici quelques chiffres, les quantités étant en tonnes métriques.

Minerais de chrome	36,500	tonnes
Minerais de manganèse	35,300	»
Emeri	12,500	»
Minerais de cuivre	10,000	»
Zinc	1,800	»
Calamine	650	»
Plomb agentifère	9,500	»
Plomb	2,500	»
Minerais d'or et d'argent	15	»
Mercure	2	»
Boracite	16,800	»
Borax	3,900	»
Soufre	506	»
Lignite	15,000	»

LA PRODUCTION DU SULFATE D'AMMONIUM

(Engineering and Mining Journal).

La production du sulfate d'ammonium en Angleterre a été, pour 1897, la suivante :

Usines à gaz	132,724	tonnes
Forges et hauts-fourneaux	17,779	»
Fours à coke	10.624	»
Total	198,2800	tonnes

Soit une augmentation de 7 371 tonnes sur 1896. Mais en dépit de cette augmentation, les prix ont augmenté également.

La produciion de sulfate d'ammonium aux Etats-Unis a atteint, en 1897, 3 111 tonnes, la plus grosse part provenant des gaz des fours à coke.

BIBLIOGRAPHIE

Energétique musculaire, par Laulanié (F.), Professeur de Physiologie à l'École vétérinaire de Toulouse, avec une Préface de M. Chauveau. Petit in-8°. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). (Masson et Cie, Editeurs). Broché, 2 fr. 50 c.; cartonné, 3 fr.

Compte rendu sommaire. — Ce petit livre est un exposé très condensé de nos connaissances et de nos idées actuelles sur l'énergétique musculaire. L'auteur y démontre que le glycose est l'aliment des combustions qui engendrent la force musculaire, que le travail de la contraction est un mode de l'énergie évaluable en calories et en kilogrammètres et qu'il a son équivalent dans la chaleur excrétée pendant la contraction.

Il expose enfin les principes de la Thermodynamique musculaire et, à la lumière de ces principes, il interprète les recherches entreprises pour vérifier la foi de l'équivalence des forces chez les moteurs animés.

Son livre est un exposé complet des vrais principes de l'énergétique biologique.

Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique, par Duhem, professeur de Physique théorique à l'Université de Bordeaux. Librairie scientifique A. Hermann, Paris, 8 rue de la Sorbonne.

L'étude des phénomènes chimiques a démontré d'une façon irréfutable que l'on pouvait séparer les lois des combinaisons des corps de celles qui régissent le changement d'état physique. Déjà Berthollet avait présenté cette vérité, et, dans l'exposé de ses lois qui ont fait faire de si rapides progrès à la Chimie, il attribue à l'état physique du corps un rôle prépondérant dans le phénomène de double décomposition ; il faisait en somme intervenir la statique et la dynamique.

Cependant ce ne fut que depuis les mémorables recherches de Saint-Claire Deville sur la dissociation que l'on comprit que c'était aux principes de la thermodynamique que l'on devait demander l'explication des phénomènes chimiques. Il n'y avait donc plus qu'à appliquer ces principes et c'est le but du présent ouvrage.

Comme il était nécessaire, pour faciliter le travail, d'éviter des recherches dans les traités spéciaux, d'avoir à sa portée les notions aussi simplifiées que possible d'analyse mathématique et de mécanique indispensables à connaître pour l'étude de la thermodynamique, l'auteur a consacré à l'exposition de ces notions un certain nombre de chapitres. En outre, il a fait un exposé méthodique des principes de thermodynami-

que tout en renonçant à une exposition absolument rigoureuse qui aurait été trop ardue et trop pénible. Il s'est contenté du degré de précision ordinairement adopté dans les traités de physique en ayant soin de signaler au lecteur les lacunes laissées dans ses déductions.

En traitant des changements d'état des corps et en développant la chaîne de raisonnements qui permet à la thermodynamique d'en relier et d'en ordonner les lois, il n'a jamais négligé le côté expérimental. Il a cherché à marquer nettement quelles parties de la théorie ont été vérifiées par l'expérience, et il s'est efforcé de mettre vivement en lumière les théorèmes dont la simplicité et la généralité peuvent éclairer l'expérimentateur. Cependant, il ne faudrait pas voir dans cet ouvrage un traité expérimental et le lecteur n'y trouvera aucun détail technique ni des données numériques nombreuses; c'est plutôt un traité théorique que pratique.

Les engrais et les amendements (Aide-Mémoire Léauté), par E. Roux, Masson et Gauthier-Villars, Editeurs, Paris.

Pour se développer, le végétal comme l'animal a besoin d'azote, de carbone et de matières minérales. Il emprunte une partie de ces éléments à l'atmosphère, et l'autre partie il la tire du sol. Le carbone lui est fourni par l'acide carbonique de l'air et par les matières organiques du sol. L'azote est apporté par l'air et le sol, et les matières minérales proviennent exclusivement de ce dernier. On voit donc que tous les éléments nécessaires au développement de la plante se tirent presque en totalité du sol; il est donc important que ce dernier soit apte à jouer le rôle qui lui est attribué.

Si dans les terres incultes la composition du sol varie peu, puisque la plante, en mourant à l'endroit où elle a vécu, rend au sol une partie des éléments qu'elle lui a enlevés, il n'en est pas de même pour les terrains cultivés. Après chaque récolte, le sol a perdu une grande partie des matériaux qu'il contenait et qu'il a cédés à la plante que l'on a cueillie. Il faut donc, pour éviter son épuisement et pour lui permettre de nourrir avec avantage les plantes qu'on y a semées, lui restituer ce qui lui a été pris, et même accroître sa puissance productive en l'enrichissant des matériaux nécessaires à l'augmentation du rendement en récolte. Indépendamment de cela, il y a encore à tenir compte de la nature même du sol. Il est important de connaître non-seulement sa composition chimique, qui permettra de savoir quels sont les éléments qui prédominent dans ce sol et ceux qui y font défaut, moins encore il est important de connaître sa constitution physique, car elle joue un grand rôle dans les phénomènes d'assimilation par la plante des composés nécessaires au développement de celle-ci. Un traité sur les engrais doit donc, pour être com-

plet, non-seulement s'occuper de la composition et de la nature de ces engrais, mais encore de leur mode d'application, et pour cela il faut y joindre une étude complète des terres arables. Car tel engrais conviendra bien à tel terrain, et ne vaudra rien pour tel autre; en outre, un sol peut être riche en éléments assimilables et cependant les plantes n'y végèteront pas parce que sa constitution physique s'y oppose; un pareil terrain n'aura pas besoin d'engrais, il suffira de le préparer d'une façon déterminée pour le rendre utilisable. La chimie des engrais a donc pour corollaire la chimie du sol. La question des Engrais est, on le voit, des plus complexes et comporte de nombreux problèmes. Or, dans son livre, M. Roux l'a envisagée dans toute son étendue. Il a fait œuvre de savant consciencieux et possédant admirablement son sujet. Son étude est claire et succincte mais aussi complète que possible. A vrai dire c'est un petit traité de Chimie agricole que l'auteur a publié, et certes, il faut bien avouer qu'on ne comprendrait pas un ouvrage traitant des engrais, dans lequel il n'y aurait pas quelques chapitres consacrés à la partie de la physiologie végétale qui concerne la nutrition de la plante, et une étude des phénomènes qui se passent au sein du sol sous l'action des différents agents atmosphériques. Du reste, l'engrais est l'aliment que nous fournissons au végétal; il faut donc savoir comment cet aliment s'absorbe et s'assimile et quelle est la forme la plus propice à cette assimilation; il faut aussi connaître la nature des substratums sur lesquels le végétal est fixé et auquel on doit mêler l'engrais. Il est aussi important de se rendre compte de l'aliment préféré de la plante, de celui qu'elle absorbe le mieux et qui est le plus favorable à son développement. Pour ne rien ignorer de cela, il est nécessaire d'avoir une idée de la composition

chimique du végétal, ce qui permettra de lui donner l'engrais qui lui convient. Enfin vient l'étude de l'aliment lui-même, de ses diverses variétés, de sa composition et pour terminer il ne faut pas négliger le côté pratique, la façon de l'employer et le prix qu'on doit le payer.

S'inspirant de ces idées, M. Roux s'occupe d'abord de l'assimilation chez la plante et du mécanisme de l'absorption. Ensuite il consacre un chapitre aux cultures théoriques et passe à l'étude des terrains et terres arables, puis aux éléments de fertilité du sol, aux amendements et engrais. Il s'étend longuement sur ce sujet et aborde après la composition des récoltes et la question des formules théoriques et pratiques d'engrais des champs d'expérience. Ensuite ce sont les engrais proprement dits qu'il étudie. Il passe en revue leurs différentes variétés : fumier, engrais chimiques, azotés, phosphatés, potassiques, leur mode d'emploi, leur choix, leur dosage, leur prix et leur vente. Enfin l'ouvrage se termine par un chapitre sur l'épandage des engrais et leur achat auquel fait suite une annexe contenant un certain nombre de formules d'engrais. En somme, cet ouvrage est appelé à rendre de réels services aux agriculteurs, qui y trouveront réunis sous un petit volume tous les documents nécessaires pour l'emploi judicieux des engrais qui leur sont offerts par le commerce et l'industrie. F. Thabuis.

Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires médicamenteuses et commerciales avec l'indication des moyens de les reconnaître, par le Dr Héret, Pharmacien en chef de l'Hôpital Trousseau, etc. Tome II. (Musc-Z), — Paris, Asselin et Houzeau, Libraires, place de l'Ecole de Médecine.

Nous avons déjà eu l'occasion de présenter les deux premiers fascicules de cet ouvrage. Ce troisième et dernier volume comprend un grand nombre d'articles nouveaux et d'autres considérablement augmentés. Nous avons remarqué surtout ceux relatifs au papier, pétrole, pain, savon, vin, thé, soie, viande, etc. Nous avons déjà dit ce que nous pensions de cet ouvrage et ce fascicule ne fait que justifier nos prévisions et confirmer notre opinion sur la façon dont il a été rédigé et compris. Nous espérons que les pharmaciens, les chimistes, les commerçants et industriels seront heureux de posséder un livre aussi bien documenté, qui leur permettra de reconnaître les altérations et les falsifications des produits qu'ils doivent se procurer tant pour leur usage personnel que pour le livrer à la consommation.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE

MERCURE SCIENTIFIQUE

(Année 1898).

A

Acier. — Emploi de l'aluminium dans la fabrication de l'acier, p. 9.

Acier-nickel. — Les recherches de M. G. E. Guillaume sur un métal à dilatation extraordinairement faible, p. 27.

Air liquéfié. — Propriétés de l'air liquéfié, p. 92.

Albumine. — Fabrication d'albumine en Chine, p. 26.

Alcool. — Dosage de l'alcool, par M. Legros, p. 60. — Les alcools dénaturés, par M. Petit, p. 105.

B

Bibliographie. — Traité de chimie organique (tome II); par Béhal, p. 10. — Le verre et le cristal, par Henrivaux, p. 10. — Pasteur, histoire d'un esprit, par Duclaux, p. 11. — Les théories physico-chimiques, par A. Reycler, p. 18. — Cours de chimie organique, par Œchsner de Coninck, p. 14, — Manuel pratique d'analyse chimique appliqué à l'examen des produits industriels et commerciaux, par E. Fleurent, p. 14. — Les eaux potables, procédés actuels d'appréciation de leur valeur hygiénique, par le Dr Bréville, p. 14. — La pratique du teinturier, par Jules Garçon, p. 28. — Annuaire pour l'an 1898, publié par le bureau des longitudes, p. 29. — Leçons de mécanique physique, par Jules Andrades, p. 29. — Traité de microbiologie, par E. Duclaux, p. 30. — Analyse et essai des matières agricoles, par A. Vivier, p. 44. — Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur, par L. Campredon, p. 45. — Deuxième congrès international de chimie appliquée en 1896. Comptes-rendus, par F. Dupont, p. 46. — Explosifs nitrés, par P. Gérald Sanford, p. 62. — Leçons de chimie générales de P. Schutzenberger, publiées par O. Boudouard, p. 62. Spectroscopie biologique, par Henocque, p. 62. — Les nouveautés chimiques pour 1898, par Poulenc, p. 76. — Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par C. Chinon, p. 78. — Les gaz de l'atmosphère, par W. Ramsay, p. 92 — Précis de botanique médicale, par Trabut, p. 94. — Manuel pratique du teinturier, par J. Hummel, p. 94. — Jahrbuch der organischen Chemie, par Gaetano Minunni, p. 108. — L'incendie, par Michotte, p. 108. — Etude scientifique et juridique sur les combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes, par E. Tabaries de Grandsaignes, p. 108. — Traité d'analyse des substances minérales, par Ad. Carnot, p. 123. — Guide pratique pour l'analyse de l'eau, par le Dr Ohlmüller, p. 124. — Traité universel des applications de la chimie depuis les origines jusqu'à la fin du XIXe siècle, par J. Garçon, p. 125. — Laboratoire central de santé militaire de Madrid, p. 142. — Recherches sur le nickel et ses alliages, par M. Ch. Ed -Guillaume, p. 150. — Les ballons sondes et les ascensions internationales par Willfrid de Fonvielle, p. 174. — Energétique musculaire, par F. Laulanié, p. 183. — Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique, par Duhem, p. 183. — Les engrais et les amendements, par E. Roux, p. 184. — Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires médicamenteuses et commerciales avec l'indication des moyens de les reconnaître, par le Dr Héret, p. 186.

Bibliographie chimique. — A propos de bibliographie chimique, par M. LL. de Koninck, p. 87 et p. 101.

Bière. — Industrie de la bière en Bavière, p. 27.

β-Naphtol. — Détermination de l α-naphtol dans le β-naphtol, par M. Léger, p. 23.

Brevets. — La nouvelle législation des brevets aux Etats-Unis, par M. Charles Gasmann, p. 23.

C

Caoutchouc. — Le caoutchouc à Madagascar, p. 107. — Le caoutchouc de l'Amazone, p. 172.

Carborundum. — Le carborundum, p. 89.

Caviar. — Le caviar américain en Europe, p. 25.

Cellulose. — La pâte de bois en Suède, p. 170.

Charbon. — Le charbon en Asie Mineure, p. 181.

Chocolat. — Sur la recherche de l'amidon dans le chocolat, p. 108.

Cidre. — Etude sur les maladies du cidre et les moyens de les prévenir et de les arrêter dans leur développement, par M. E. Rigaud, p. 99. et p. 118.

Cire. — Cire blanche d'insectes, p. 154.

Cobalt. — Les minerais de cobalt de la Nouvelle-Calédonie, par M. Herrenschmidt, p. 8.

Cocaïne. — La fabrication de la cocaïne aux Indes p. 73.

Commerce brassicole. — Tableau du mouvement du commerce brassicole belge en 1896, p. 152. — **Concours pour l'invention d'un dénaturant**, p. 91.

Conserves. — La conservation artificielle des produits alimentaires, p. 153.

Corail. — L'industrie du corail à Naples, p. 51.

Corindon. — Les dépôts de corindon de la province d'Ontario, p. 169.

Coton. — La culture du coton en Perse, p. 59. — L'industrie cotonière aux Etats-Unis, p. 151.

D

Dattes. — La culture des dattes en Perse, p. 91.

Diamant. — Les diamants; par M. William Crookes, p. 3.

E

Eau. — Nouvelle analyse de l'eau du Puits Saint à la Mecque, par M. Greshoff, p. 42.

Emaux. — Les applications industrielles des émaux du grand feu, par M. Bigot, p. 42. — Sur les émaux à haute dilatation, par M. Saglio, p. 105.

Encre. — Encres anciennes et modernes, p. 154.

Examens. — Au sujet de l'examen des chimistes, par M. G. Lunge, p. 19.

Explosifs. — Le monopole des matières explosives en Espagne, p. 170.

Extraits. — Recherche sur la composition des extraits de viande, p. 74.

Exportations. — (2e semestre 1897). — Produits chimiques, p. 53. — Teintures préparées et couleurs, p. 54. — Teintures et tannins, p. 55. — Huiles, gommes, résines, p. 56. — Minerais, métaux, houille, pétrole, p. 57. — Sucres, p. 58. — Engrais, p. 58 — Substances propres à la médecine et à la parfumerie, p. 59. — (1er Semestre 1898). — Produits chimiques, p. 135. — Teintures préparées et couleurs, p. 136. — Teintures et tannins, p. 137. — Huiles, gommes, résines, p. 138. — Minerais, métaux, houille, pétrole, p. 139. — Sucres, p. 140. — Engrais, p. 140. — Substances propres à la médecine et à la parfumerie, p. 141.

F

Fer. — Fer et acier suédois, p. 168.

Fer chromé. — Le fer chromé dans la province de Québec (Canada), par M. J. Obalski, p. 83.

Fromages. — Les fromages italiens, p. 151.

G

Grisou. — Les explosifs et le grisou en Belgique, par M. Schmerberger, p. 103.

Grès artificiel en Belgique, p. 182.

H

Hygiène. — Le tout à l'égout parisien devant le troisième congrès annuel de la propriété bâtie en France ; par le Dr L. Thoinot, p. 20 et p. 38.

I

Importations. — (2e semestre 1897). — Produits chimiques, p. 53. — Teintures préparées et couleurs, p. 54. — Teintures et tannins, p. 55. — Huiles, gommes, résines, p. 56. — Minerais, métaux, houille, pétrole, p. 57. — Sucres, p. 58. — Engrais, p. 58. — Substances propres à la médecine et à la parfumerie, p. 59. — (1er semestre 1898). — Produits chimiques, p. 135. — Teintures préparées et couleurs, p. 136. — Teintures et tannins, p. 137. — Huiles, gommes, résines, p. 138. — Minerais, métaux, houille, pétrole, p. 139. — Sucres, p. 140. — Engrais, p. 140. — Substances propres à la médecine et à la parfumerie, p. 141.

Incandescence. — La nouvelle lampe électrique à incandescence du Dr Carl Auer von Welsbach, p. 132.

Indienne. — Sur l'industrie de l'indienne à Rouen, p. 43.

Indigo. — Le commerce de l'indigo aux Indes, p. 167.

Industrie chimique. — Le développement de l'industrie chimique en Allemagne, par le Dr Zahn, p. 131. — L'industrie chimique de la Russie, p. 164. — Les industries en Sibérie, p. 173.

M

Mines. — Quelques chiffres relatifs à la production minière, p. 171. — Les mines de l'Ethiopie, p. 182.

Morue. — La culture de la morue et du homard aux Etats-Unis, p. 181,

O

Œufs. — La conservation des œufs, p. 167.

Opium. — L'industrie de l'opium en Amérique, p. 153.

Oranges. — La culture des Oranges au mexique, p. 176.

Orthoforme, (L') p. 75.

P

Pain. — Sur la composition et la valeur alimentaire du pain du marché de Lisbonne, par M. A. de Scabra, p. 6.

Paille. — L'industrie de la paille en Allemagne, p 180.

Pétrole. — L'industrie du pétrole en Russie, p. 25. — Le pétrole à Java, p. 107. — L'industrie du pétrole en Russie, p. 123.

Photographie. — Epreuves stéréoscopiques en couleurs obtenues par la méthode indirecte, par MM. Auguste et Louis Lumière, p. 133.

Pomme de terre. — Recherches sur les quantités de matières fertilisantes nécessaires à la culture intensive de la pomme de terre, par M. Aimé Girard, p. 35, p. 53 et p. 70.

Porcelaine. — L'industrie de la porcelaine en Allemagne, p. 91.

Poterie. — La poterie moderne, les flammés, les lustres et les couvertes cristallisées ; par M. Albert Granger, p. 65.

Production minière de l'Espagne en 1897, p. 155.

Production minière et métallurgique des Etats-Unis en 1896 et 1897, p. 115.

Production minière des Etats-Unis, p. 156.

Production minière de la Nouvelle-Calédonie, p. 107.

Production minière de la Turquie, p. 183,

Production du sulfate d'ammonium, p. 183.

R

Récipients émaillés pour industries chimiques, par Danto-Rogeat, p. 181.

S

Savons. — Les savons antiseptiques, par M. S. Rideal, p. 179.

Sciure de bois. — Distillation sèche de la sciure de bois en Norwège, p. 91.

Sel. — Sur la signification physiologique du sel de cuisine ; par M. Frédéricq, p. 147. — La production du sel en Chine, p. 169.

Sélénium. — Une nouvelle application du sélénium, p. 107.

Société industrielle de Mulhouse. — Programme des prix à décerner en 1899, pp. 147 et 165.

Soie. — Sur une variété de soie artificielle, p. 75. — La sériciculture en Australie, p. 122. — La soie japonaise en Europe, p. 170.

Sucre. — L'industrie sucrière à Cuba, p. 24. — La production du sucre et du vin au Pérou, p. 168. — La production du sucre en Allemagne, p. 170.

Sulfate de soude. — Sel de Glauber dans la mer Caspienne, p. 151.

T

Tabac. — Le tabac de Paraguay, p. 72.

U

Urine. — Dosage du sucre dans l'urine, par M. A. Mc. Kellar, p. 106.

V

Vanille. — La préparation de la vanille, p. 73.

Viande. — Les extraits de la viande, p. 164.

Vin. — La fabrication des vins mousseux en Allemagne, p. 74. — L'industrie vinicole aux Etats-Unis, p. 76.

Vinaigre. — Chez les vinaigriers allemands, p. 72.

Viticulture en Russie, p. 180.

TABLE DES AUTEURS

	Pages
Bigot (A.)	42
Crookes (William)	3
Danto-Rogeat	181
De Koninck (L. L.)	87, 101
De Seabra	6
Frédéricq (Léon)	147
Gassmann (Ch.)	33
Girard (Aimé)	35, 53, 70
Granger (Albert)	65
Greshoff	42
Herrenschmidt	8
Léger	23
Legros	60
Lumière (A. et L.)	133
Lunge (G)	19
Mc. Kellar (Arthur)	106
Obalsky (J.)	83
Petit (P)	105
Rideal (S.)	175
Rigaud (E)	99, 118
Saglio	105
Schmerberger	103
Thoinot (L)	20, 38
Zahn	131

